

1501 1123

CHEMIE DER ERDE

ZEITSCHRIFT DER CHEMISCHEN
MINERALOGIE, PETROGRAPHIE,
GEOLOGIE UND BODENKUNDE

UNTER MITWIRKUNG VON

Dr. E. BLANCK

o. ö. PROF. DER AGRIKULTURCHEMIE UND BODENKUNDE
AN DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

HERAUSGEGEBEN VON

Dr. Dr. h. c. G. LINCK

o. ö. PROFESSOR EM. DER MINERALOGIE UND GEOLOGIE
AN DER UNIVERSITÄT JENA

ELFTER BAND

MIT 146 ABBILDUNGEN IM TEXT UND 3 TAFELN



JENA

VERLAG VON GUSTAV FISCHER

1938

SWETS & ZEITLINGER N.V.
AMSTERDAM

CHEMIE DER ERDE

ZEITSCHRIFT DER CHEMISCHEN
MINERALOGIE, PETROGRAPHIE,
GEOLOGIE UND BODENKUNDE

UNTER MITWIRKUNG VON

Dr. E. BLANCK

o. ö. PROF. DER AGRIKULTURCHEMIE UND BODENKUNDE
AN DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

HERAUSGEGEBEN VON

Dr. Dr. h. c. G. LINCK

o. ö. PROFESSOR EM. DER MINERALOGIE UND GEOLOGIE
AN DER UNIVERSITÄT JENA

ELFTER BAND

MIT 146 ABBILDUNGEN IM TEXT UND 3 TAFELN



JENA

VERLAG VON GUSTAV FISCHER

1938

SWETS & ZEITLINGER N.V.
AMSTERDAM

Alle Rechte vorbehalten.

Printed in Germany.

Nachgedruckt mit Genehmigung des VEB Gustav Fischer Verlags.
Swets & Zeitlinger N.V. — Amsterdam, 1966

Inhaltsübersicht.

Erstes Heft.

	Seite
M. Mehm el, Beitrag zur Frage des Wassergehaltes der Minerale Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit. Mitteilung aus dem Mineralogisch-geologischen Institut der Universität Rostock. Mit 6 Abbildungen im Text . . .	I
Wolf von Engelhardt, Mineralogische Beschreibung eines mecklenburgischen Bodenprofils. Mit 10 Abbildungen im Text	17
Hermann Jung, Vanadiumhaltiger Muskovit von Schmiedefeld (Kreis Saalfeld, Thür.)	38
Friedrich W. Freise, Das Wasser im Dürregebiete des Nordostens von Brasilien. I	45
Gottfried Großer, Die Veränderungen im Chemismus der Eruptivgesteine durch die Verwitterung. Mit 56 Abbildungen im Text und einem Deckblatt	73
Hermann Jung, Montmorillonit vom Dolmar bei Meiningen. Mit 1 Abbildung im Text	217

Zweites Heft.

Friedrich W. Freise, Das Wasser im Dürregebiet des Nordostens von Brasilien. II	223
E. C. Deger, Die geochemische Stellung und balneologische Bedeutung einiger Thermalquellen Mittelamerikas. Mit 1 Abbildung im Text	249
E. Dittler und A. Hofmann, Mischkristalle $Mg_2Si_2O_6$ — $LiAlSi_2O_6$ und Mg_2SiO_4 — $LiAlSiO_4$. Mit 5 Abbildungen im Text und Tafel I u. II	256
G. Linck, Bildung des Dolomits und Dolomitisierung . .	278
Hermann Jung, Zur Kenntnis des Montmorillonits . . .	287
W. Noll, Über das Vorkommen von Montmorillonit in einigen Zersetzungsprodukten von Basalten des westlichen Vogelsberges. Mit 1 Abbildung im Text	294
M. Mehm el, Ab- und Umbau am Biotit. Mit 8 Abbildungen im Text	307

Drittes Heft.

	Seite
Friedrich W. Freise, Untersuchungen am Schlick der Mangroveküste Brasiliens	333
K. Hummel, Untermeerische (halmyrolytische) Zersetzungs- rinden an Ostsee-Geschieben	356
Josef Hoffmann, Über photolytisch neutralisierte Elementar- stoffe der Fluorite	368
E. Blanck und R. Themnitz, Der rote See bei Witzten- hausen, zugleich ein weiterer Beitrag zur rezenten und fossilen Verwitterung des Feldspatbasaltes. Mit 3 Ab- bildungen im Text	375
Max Storz, Die Bedeutung der Chloride für die Chemische Verwitterung und der Wasserstoff-Ionenkonzentrations- messung für die Geologie	408
Rudolf Söfner, Zur Entstehung des Thüringischen Bunt- sandsteins. Mit 8 Abbildungen im Text und Tafel III	420

Viertes Heft.

Hermann Jung, Über ein Tonmineral (Dickit) von Schmiede- feld i. Thür. Mit 1 Abbildung im Text	445
W. Wetzel, Nitratfreie Salzgesteine in einer nordchilenischen Salzpfanne. Mit 4 Abbildungen im Text	448
Hans-Jürgen Hoppe, Chemische und mikroskopische Untersuchungen an isländischen Gesteinen. Mit 2 Ab- bildungen im Text	457
W. Pralow, Mikroskopische, röntgenographische und che- mische Untersuchung einiger Proben des estländischen Blauen Tons. Mit 7 Abbildungen im Text	480
Ralph Melville, Über auffällige Verwitterungserscheinungen am Taunusquarzit im südwestlichen Verbreitungsgebiet seines Vorkommens	498
Horst-Günter Tempel, Der Einfluß der seltenen Erden und einiger anderer Komponenten auf die physikalisch- optischen Eigenschaften innerhalb der Epidotgruppe. Mit 11 Abbildungen im Text	525
Josef Hoffmann, Über Ionen- und Atomfärbungen künst- lich hergestellter und natürlicher Apatite. Mit 2 Ab- bildungen im Text	552
Bolesław Ludwik Dunicz, Untersuchungen über den Thioelaterit. Mit 6 Abbildungen im Text	576
L. Kofler und H. Rueß, Skala zum Bestimmen der Brechungs- exponenten geschmolzener organischer Substanzen . .	590
Rudolf Gädeke, Die gesetzmäßigen Zusammenhänge und Anomalien in der Vesuviangruppe und einigen anderen Kalksilikaten. Mit 14 Abbildungen im Text	592

Autorenverzeichnis der Bände I—X.

- Achenbach, H., Thermischer Abbau von synthetischem Hydrargillit und die dabei entstehenden Phasen. VI 307.
- Ahlfeld, F., Über die Verteilung des Wolframs in der bolivianischen Metallprovinz. VII 121.
- , Über die Bildung von Schwefellagerstätten. VIII 613.
- Ahrens, W., Beiträge zur Kenntnis der Phonolithe und Trachyte im Laacher-See-Gebiet. V 1.
- Albert, R., Regenfaktor oder N—S-Quotient? IV 27.
- Allam, F., Beitrag zur Kenntnis der Beeinflussung der Dispersität des Tones durch Elektrolyte. V 276.
- Alten, F., siehe Blanck, E.
- Barth, T., Zur Genesis der Pegmatite im Urgebirge. IV 95.
- u. Berman, H., Neue optische Daten wenig bekannter Minerale. (Die Einbettungsmethode.) V 22.
- Becker, W. u. Macht, F., Geologisch-petrographische Untersuchungen an bautechnisch verwendbaren schlesischen Graniten. V 412.
- siehe Linck, G.
- Berman, H., siehe Barth, T.
- Björlykke, H., Über die Anwendung von Sorelzement zur Herstellung mikroskopischer Dünnschliffe von Mineralböden usw. IX 50.
- Blanck, E., Ein Beitrag zur Kenntnis arktischer Böden insbesondere Spitzbergens. I 421.
- , Vorläufiger Bericht über die Ergebnisse einer bodenkundlichen Studienreise im Gebiet der südlichen Etschbucht und des Gardasees. II 175.
- , Nochmals zur Frage der Entstehung der Terra rossa als Lösungsrest mariner Kalkgesteine. V 43.
- , Verwitterungs- und Umwandlungserscheinungen an südhannoverschen Basaltvorkommnissen. VII 540.
- , Über Granitverwitterung vom Schenkenberg bei Lindenfels im Odenwald. VII 553.
- u. Alten, F., Ein Beitrag zur Erscheinung des Sonnenbrenners im Basalt. II 137.
- — u. Heide, F., Über rotgefärbte Bodenbildungen und Verwitterungsprodukte im Gebiet des Harzes, ein Beitrag zur Verwitterung der Culm-Grauwacke. II 115.
- , Braun-Blanquet, J. u. Heukeshoven, W., Über einige Bodenprofile und deren zugehörige Waldvegetation aus der Umgebung von Montpellier. IX 200.
- , Credner, W. u. Oldershausen, E. von, Beiträge zur chemischen Verwitterung und Bodenbildung in Siam. IX 419.
- u. Dörfeld, W., Über spanische Roterden. VI 60.

- Blanck, E. u. Giesecke, F., Beiträge zur Kenntnis der Böden der Argolis. VI 578.
- u. Keese, H., Beiträge zur chemischen Verwitterung auf Hindö, Vesteraalen, Nord-Norwegen. IV 76.
- unter Mitwirkung von Rieser, A. u. Scheffer, F., Über die Entstehung der Roterde im nördlichsten Verbreitungsgebiet ihres Vorkommens. III 44.
- u. Evlia, Halid, Ein Beitrag zur Frage nach der Herkunft der im Gestein und Boden zirkulierenden sulfathaltigen Lösungen, sowie zum Kreislauf des Schwefels in der Natur. VII 298.
- u. Keese, H., Über sogenannte Kaolinitisierung eines Granits unter Rohhumusbedeckung im Schwarzwald. IV 33.
- , Ein Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung montenegrinischer Bodenarten. IV 157.
- u. Musierowicz, A., Nochmals zur Kenntnis der Roterde der Mittelmeerlande. VI 381.
- u. Oldershausen, E. von, Über die Verwitterung von Andesit auf Java. VII 426.
- , Über rezente und fossile Roterde (Terra rossa)-Bildung, insbesondere im Gebiet der südlichen Frankenalb, des Altmühltalgebirges. X 1.
- u. Maurmann, G., Über Roterdebildungen im und auf Zechsteinkalk im mittleren Deutschland. VII 620.
- , Passarge, S. u. Rieser, A., Über Krustenböden und Krustenbildungen wie auch Roterden, insbesondere ein Beitrag zur Kenntnis der Bodenbildungen Palästinas. II 348.
- , Poser, H. u. Oldershausen, E. von, Über Kryokonitvorkommnisse im ostgrönländischen Packeis und ihre chemische Zusammensetzung. VII 434.
- u. Rieser, A., Über die chemische Veränderung des Granits unter Moorbedeckung. Ein Beitrag zur Entstehung des Kaolins. II 15.
- , Über Verwitterungs- und Umwandlungserscheinungen des eozänen Kalksteins von Heluan in der ägyptischen Wüste. II 489.
- , Vergleichende Untersuchungen über die Verwitterung von Gesteinen unter abweichenden klimatischen Verhältnissen. III 437.
- , Über Verwitterungserscheinungen am Bremer Rathause. IV 137.
- , mit einem Beitrag von Mortensen, H., Die wissenschaftlichen Ergebnisse einer bodenkundlichen Forschungsreise nach Spitzbergen im Sommer 1926. III 588.
- u. Oldershausen, E. von, Beiträge zur chemischen Verwitterung und Bodenbildung Chiles. VIII 339.
- u. Scheffer, F., Über rotgefärbte Verwitterungsböden der miocänen Nagelfluh von Bregenz am Bodensee. II 141.
- , Rote Erden im Gebiet des Gardasees. II 149.
- , Seifert, A. u. Giesecke, F., Über eigenartig gefärbte Ausblühungen und Inkrustationen im Elbsandsteingebirge. VII 35.
- u. Themnitz, R., Zweiter und letzter Beitrag zu den vergleichenden Untersuchungen über die Verwitterung von Gesteinen unter abweichenden klimatischen Verhältnissen. IX 529.
- u. Zapff, L., Über Tiefenverwitterungserscheinungen im mittleren Buntsandstein des Rheinhardswaldes. II 446.
- Boege, H., Über den Kaolingehalt von Tonen. III 341.

- Borchert, H., Über Entmischungen im System Cu-Fe-S und ihre Bedeutung als geologische Thermometer. IX 145.
- Born, H.-J., Der Bleigehalt der norddeutschen Salzlager und seine Beziehungen zu radioaktiven Fragen. IX 66.
- Brandt, F., Ein neuer Typ von Eisen-Tonerdephosphat-Vorkommen (Maranhao, Nordbrasilien). VII 383.
- Braun-Blanquet, J. siehe Blanck, E.
- Calsow, G., Über das Verhältnis zwischen Kaolinen und Tonen. II 415.
- siehe Linck, G.
- Cissarz, A., Quantitativ-spektralanalytische Untersuchung eines Mansfelder Kupferschieferprofils. V 48.
- Correns, C. W., Über einen Basalt vom Boden des atlantischen Ozeans und seine Zersetzungsrinde. V 76.
- Credner, W. siehe Blanck, E.
- Deger, E., Chemische Untersuchung der bei den Ausbrüchen des Vulkans Santa-Maria, Guatemala im Jahre 1929 niedergegangenen Auswurfsmaterialien. VI 376.
- , Zur Kenntnis mittelamerikanischer Vulkanaschen. VII 51.
- , Der Ausbruch des Vulkans „Fuego“ in Guatemala am 21. Januar 1932 und die chemische Zusammensetzung seiner Auswurfsmaterialien. VII 291.
- , Chemische Untersuchung zweier Gesteinsproben des Vulkans „Pacaya“, Guatemala. VIII 45.
- Deubel, F., Über ein neues Vorkommen von Speckstein am Südostrand der Münchberger Gneismasse. V 87.
- Dinger, K., Über die Herkunft des Strontiums in den Schichten des unteren Muschelkalks und des Röt in der Umgebung von Jena. IV 167.
- Dittler, E., Über den Chemismus des Steinmeteoriten von Lanzenkirchen in Niederösterreich. IX 126.
- u. Dworzak, R., Der Sauerling von Oberschützen im Burgenlande. Mit einer geolog. Skizze von Kühn, O. IX 269.
- , Der Sauerling von Oberschützen im Burgenland. (Berichtigung.) X 474.
- u. Kühn, O., Die Genesis der Sanntaler Bauxite (Jugoslawien). VIII 462.
- Dobrescu, J. M., Die Dynamik der Kaliassimilation kalihaltiger Silikatminerale. II 83.
- Dörfeld, W. siehe Blanck, E.
- Drescher-Kaden, F. K., Über Assimilationsvorgänge, Migmatitbildungen und ihre Bedeutung bei der Entstehung der Magmen, nebst einigen grundsätzlichen Erwägungen. (Vorläufiger Bericht.) X 271.
- Dschang, Gin Liang, Die Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und den physikalisch-optischen Eigenschaften in der Chloritgruppe. VI 416.
- Dühring, K., Untersuchung einiger Grundproben aus dalmatinisch-istrischen Seen. I 127.
- Dworzak, R. siehe Dittler, E.
- Ehmann, E. A., Chemische Untersuchungen über die Entstehung württembergischer Bohnerze. VI 117.
- Eitel, W. u. Weyl, W., Ein Beitrag zur Deutung der Mineralisatorwirkung. VIII 445.

- Engelhardt, W. von, Die Geochemie des Barium. X 187.
- Erdmannsdörfer, O. H., Über die Entstehungsweise gemischter Gänge und basischer Randzonen. I 335.
- , Halloysit von Elbingerode. V 96.
- Erlenmeyer, H., Bemerkungen über die Entstehung von Salzlagern. VI 390.
- , Über das Wandern von Salzen im Boden. VIII 317.
- Ermert, H., Ein Beitrag zur Kenntnis der Gesteine der Kapverdeschen Inseln São Vicente und Sal, mit einem Überblick über die Kapverdeschen Inseln als Gesteinsprovinz. X 155.
- Ernst, Th., Der Melilith-Basalt des Westberges bei Hofgeismar, nördlich von Kassel ein Assimilationsprodukt ultrabasischer Gesteine. X 631.
- Evlia, Halid siehe Blanck, E.
- Faber, W., Die Mineralien der Bleischlacken. Anwendung gesteinskundlicher Untersuchungsmethoden auf Schlacken. X 67.
- Fabian, R., Die Metamorphose devonischer Phyllite im Altvaergebirge. X 343.
- Freise, F. W., Der Mineralbestand der Konglomerate von Diamantina, Staat Minas Geraes, Brasilien. VI 66.
- , Beobachtungen an brasilianischen Salzsümpfen. VII 24.
- , Bildung von Erzlagerstätten in Seen. Beobachtungen aus Brasilien. VIII 1.
- , Gesteinsverwitterung und Bodenbildung im Gebiet der „Terra Roxa“ des brasilianischen Staates S. Paulo. IX 100.
- , Das Nebeneinandervorkommen der Bildung von Kaolin und Tonerde aus Granit und Gneis. Beobachtungen aus brasilianischen Granit-Gneisgebieten. X 311.
- Fuchs, P., Die Rolle der Kieselsäure beim Aufschluß unlöslicher Fluoride nach Berzelius und die praktische Ausführung der Schmelze. V 99.
- Gärtner, K., Erzmikroskopische und gefügeanalytische Untersuchungen im Bereiche der westlichen Hauptstörung des Rammelsberges. IX 22.
- Giesecke, F., Die Hygroskopizität in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Bodenbeschaffenheit. III 98.
- , Bodenkundliche Beobachtungen auf Reisen in Anatolien und Ostthrazien unter Berücksichtigung geologischer, klimatischer und landwirtschaftlicher Verhältnisse. IV 551.
- siehe Blanck, E.
- Goßner, B., Die chemische Zusammensetzung in der Gehlenit-Melilithgruppe. II 103.
- Gottfried, C., Die Mineralien der Adamellogruppe. V 106.
- , Über endogene basische Einschlüsse in sauren Tiefengesteinen. VII 586.
- Großer, G., Die Verfahren zur Berechnung und graphischen Darstellung der chemischen Gesteinsverwitterung. 1. Mitteilung über den Basalt des Wacheberges bei Taubenheim an der Spree (Oberlausitz). VII 130.
- Grün, R., Traß und Sandmehl als Mörtelzusatz. V 113.
- , Traß und Sandmehl als Mörtelzusatz. VI 402.
- Haase, K. E., Die Gauverwandtschaft der Ergußgesteine im Rotliegenden des nordwestlichen Thüringer Waldes. I 171.
- Heberlandt, H. u. Köhler, A., Fluoreszenzanalyse von Skapolithen. IX 139.
- siehe Köhler, A.

- Harrassowitz, H., Südeuropäische Roterde. IV 1.
 —, Bleichungsvorgänge. V 146.
 Hegemann, F., Die Bildungsweise des Quarzes im Bayerischen Pfahl. X 521.
 — u. Maucher, A., Die Entstehung der Kieslagerstätte bei Lam im Bayerischen Wald. IX 173.
 Heide, F., Beiträge zur Mineralogie und Petrographie der Rhön. III 91.
 —, Beiträge zur Mineralogie und Petrographie der Rhön. V 396.
 —, Über Riesenmeteoriten. VIII 224.
 —, Herschkowitsch, E. u. Preuß, E., Ein neuer Hexaedrit von Cerros del Buen Huerto, Chile. VII 483.
 —, Nachtrag zur Arbeit über den neuen Hexaedrit von Chile. VIII 224.
 — siehe Blanck, E.
 Heinz, H., Die Entstehung der Achate, ihre Verwitterung und ihre künstliche Färbung. IV 501.
 — siehe Linck, G.
 Helbig, M., Weitere Untersuchungen über Bodenver kittungen durch Eisen und Mangan bzw. Tonerde und Kalk. IV 12.
 Herre, R., Petrographische und chemische Untersuchung junger Eruptivgesteine in der Umgebung von Oberwiesenthal im Erzgebirge. IV 632.
 Herschkowitsch, E. siehe Heide, F.
 Heukeshoven, W. siehe Blanck, E.
 Hiebertal, F., Chemisch-petrographische Studien an norddeutschen Bitumengesteinen verschiedenen Alters. IV 343.
 Hoehne, K., Quantitativ-chemische und erzmikroskopische Bestimmung von Arsen, Antimon, Zinn und Wismut in vorwiegend schlesischen Bleiglanzen. IX 219.
 —, Über einige Arsen-Nickel-Kobalt-Silber-Wismut- und Uranerz-führende Kalkspatgänge der Grube Bergfreiheit zu Oberschmiedeberg im Riesengebirge. X 432.
 — u. Petrascheck, W. E., Der Arsengehalt einiger oberkarbonischer und rotliegender Sedimente in Mittelschlesien und Böhmen. X 475.
 Holler, K., Hydrothermale Zersetzungserscheinungen an grönländischen Basalten. VIII 25.
 Holzner, J., Vorläufiges über den chemischen Aufbau der Tonminerale und entsprechender Silikate dreiwertiger und zweiwertiger Metalle. IX 464.
 —, Die Natur des Calciumgehaltes zweier thuringitischer Eisenerze aus Schmiedefeld (Thüringen). X 409.
 Hoppe, W., Untersuchungen über Verwitterung und Bodenbildung des Muschelkalks in der Umgebung von Jena. V 165.
 Hummel, K., Grünerden Südtirols und sonstige halmyrolytische Eisensilikate. VI 468.
 Jost, K., Über den Vanadiumgehalt der Sedimentgesteine und sedimentären Lagerstätten. VII 177.
 Jung, H., Die chemischen und provinziellen Verhältnisse der jungen Eruptivgesteine Deutschlands und Nordböhmens. III 137.
 —, Die chemische Zusammensetzung des Phonoliths von der Heldburg bei Koburg. IV 23.
 —, Untersuchungen über den Chamosit von Schmiedefeld in Thüringen. VI 275.
 —, Über Türkis. VII 77.

- Jung, H., Zur Frage der chemisch-physikalischen Vorgänge beim Entwässern und Wiederwässern von Kaolinkristallen. VII 113.
- , Beiträge zur Kenntnis von Thuringit und Chamosit. VII 594.
- , Chemische und petrographische Untersuchungen am Basalt des Kammerbühls bei Eger. VIII 48.
- , Sedimentpetrographische Untersuchungen an einem Kugelsandstein des Buntsandsteines bei Kahla in Thüringen. VIII 601.
- , Über den Asbest vom Klettighammer bei Wurzbach in Thüringen. IX 52.
- , Zur röntgenographischen Untersuchung an Türkis und anderen Phosphaten. IX 318.
- u. Köhler, E., Untersuchungen über den Thuringit von Schmiedefeld in Thüringen. V 182.
- Kaiser, E., Über eine Grundfrage der natürlichen Verwitterung und die chemische Verwitterung der Bausteine im Vergleich mit der in der freien Natur. IV 290.
- Kästner, F. u. Mayer, F. K., Die Mineralien der Tongruppe I. VI 269.
- Keese, H. siehe Blanck, E.
- Kijak, E., Die Karbonverwitterung des Gabbros von Neurode (Schlesien). VIII 58.
- Klähn, H., Süßwasserkalkmagnesiagesteine und Kalkmagnesiäsüßwässer. III 453.
- Niederschlag, Verwitterung, Abtragung und Tektonik im Oberrheintal. VI 153.
- Klander, F., Über die im Buntsandstein wandernden Verwitterungslösungen in ihrer Abhängigkeit von äußeren Einflüssen. II 49.
- Knaust, W., Über Sole von Eisenhydroxyd und Manganhydroxyd in ihrer Beziehung zur Bildung der sogenannten Schutrzinden und des Laterits. IV 529.
- Koch, G., Chemische und physikalisch-optische Zusammenhänge innerhalb der Sprödglimmergruppe. IX 453.
- Köhler, A. u. Haberlandt, H., Lumineszenzanalyse von Apatit, Pyromorphit und einigen anderen Phosphaten. IX 88.
- siehe Haberlandt, H.
- Köhler, E., Über die Dolomitisierung der Bryozoenriffe des Zechsteins in der Umgebung von Pößneck in Thüringen. IV 42.
- , Über die Entstehung von Schaumspat und Dolomit. VI 257.
- siehe Jung, H.
- siehe Linck, G.
- Korn, H., Entgasungsspuren in Sedimenten. VII 1.
- Krauß, H. E., Chemische Untersuchungen über rote Triasmergel. IV 188.
- Krejci-Graf, K., Zum Lösungsgehalt der Oberflächenwasser. VII 609.
- Krüll, F., Über die Synthese und einige Eigenschaften von Polianit, Braunit und Hausmannit. VII 473.
- , Über die Einwirkung von Salzlaugen auf Mansfelder Kupferschiefer und sulfidische Kupfererze. VIII 496.
- Küchler, H., Chemische und optische Untersuchungen an Hornblenden und Augiten aus dem Diorit-Gabbro-Massiv des oberen Veltlin. I 58.
- Kühn, O. siehe Dittler, E.
- Kühne, R., Die Erzführung des Auerbacher Marmors. VII 503.
- Kummer, R. siehe Meigen, W.

- Kunitz, W., Die Mischungsreihen in der Turmalingruppe und die genetischen Beziehungen zwischen Turmalinen und Glimmern. IV 208.
- , Über die Formulierung von Silikaten. IV 549.
- , Erwiderung zu dem vorstehenden Aufsatz. VI 255.
- Lang, R., Die klimatischen Bildungsbedingungen des Laterits. I 134.
- Lehmann, E., Der Basalt vom StöfFel (Westerwald) und seine essexitisch-thermalithischen Differentiate. V 319.
- Leiningen, W., Graf zu, Die Roterde (Terra rossa) als Lösungsrest mariner Kalkgesteine. IV 178.
- Leuchs, K., Feinschichten, Gleitfaltung, Algenrasen und Trümmerlagen im Wettersteinkalk. VII 95.
- Liesegang, R. E., Photochemie der Erde. I 49.
- , Achat-Theorien. VI 143.
- Linck, G., Über das Eozoon und die Ophikalzite. I 1.
- , Ein neuer kristallführender Tektit von Paucartambo in Peru. II 157.
- , Cölestin pseudomorph nach Fasergips nebst einem Anhang über Tutenmergel. II 481.
- , Über den mineralogischen Bestand der Tone. III 370.
- , Über Schutzrinden. IV 67.
- , Über Diffusionsringe. IV 88.
- , Der Strahlenkalk von Steinheim eine Cladophore. VI 72.
- , Tutenmergel und Nagelkalk. VI 227.
- , Über Strahlenkalk. VI 587.
- , Mischung oder Entmischung silikatischer Gesteinsmagmen. X 126.
- , Verzeichnis der Arbeiten von. Zusammengestellt von I. Melville. V 625.
- u. Becker, W., Die weiße Schreibkreide und ihre Feuersteine. II 1.
- —, Über einen Eisenoolith (Minette) von Uadi Halfa. II 134.
- u. Calsow, G., Betrachtungen zur Arbeit von G. Calsow über das Verhältnis zwischen Kaolinen und Tonen. II 442.
- u. Heinz, H., Ergebnisse der Arbeit des Herrn H. Heinz über die Achate . . . IV 526.
- u. Köhler, E., Chemische Untersuchung zweier Tone aus der Umgebung von Landsberg a. d. W. IV 287.
- —, Skala zum Bestimmen der Brechungsexponenten von Flüssigkeiten mit dem Mikroskop. IV 458.
- —, Chemische Untersuchung eines böhmischen Letten. IV 459.
- —, Über Torfdolomite. VIII 218.
- u. Noll, W., Über Tutenmergel. III 699.
- Machatschki, F., Einige Bemerkungen zu der Arbeit von W. Kunitz: Die Mischungsreihen in der Turmalingruppe und die genetischen Beziehungen zwischen Turmalin und Glimmern. IV 454.
- , zu W. Kunitz: Über die Formulierung von Silikaten. VI 253.
- , Die Pyrochlor-Romeit-Gruppe. VII 56.
- Macht, F. siehe Becker, W.
- Maucher, A., Die Entstehung der Passauer Graphitlagerstätten. X 539.
- siehe Hegemann, F.
- Maurmann, G., Über roterdeähnliche Böden auf Kalkgesteinen Mitteldeutschlands. VI 77.
- Mayer, F. K., Röntgenographische Untersuchungen über die Modifikationen des Calciumkarbonates in Gastropodenschalen. VI 239.

- Mayer, F. K., Über die Modifikation des Calciumkarbonats in Schalen und Skeletten rezenter und fossiler Organismen. VII 346.
 —, Röntgenographische Untersuchungen an Türkisen. IX 311.
 — siehe Kästner, F.
- Meigen, W., Chemische Untersuchungen über Kalksteine. II 396.
 — u. Kummer, R., Beiträge zur Kenntnis der Gneise des südlichen Schwarzwaldes. I 155.
- Melville, I. siehe Linck, G.
- Meyer, A., Über einige Zusammenhänge zwischen Klima und Boden in Europa. II 209.
- Miholićs, S. S., Das Vorkommen von Schwermetallen in Mineralwässern. VIII 440.
- Moritz, H., „Universalvergleichslösungen“ und „beste“ Linien zur Bestimmung spurenweise beigemengter Elemente in Erz- und Gesteinsmineralien durch Emissionsspektralanalyse. VIII 321.
- Mortensen, H., „Morphologische“ und geologisch-mineralogische Betrachtungsweise. IV 65.
 — siehe Blanck, E.
- Mosebach, R., Untersuchungen an erzführenden Diabasen des Dillgebiets. VII 320.
 —, Die kontaktmetamorphen Kalke des kristallinen Spessarts. VIII 622.
- Müller, W., Untersuchungen über das „Grundgebirge“ der Insel La Gomera (Canaren). IV 369.
- Müllers, P., Über die Dolomitisierung des Mitteldevon der Gerolsteiner Mulde in der Eifel. IV 431.
- Musierowicz, A. siehe Blanck, E.
- Neuhaus, A., Über anomale kristallisierte Mischsysteme mit nur organischen Komponenten sowie mit einer organischen Wirt- und einer organischen Gastkomponente. V 529.
 — Über anomale kristallisierte Mischsysteme vom Typus des sogenannten Eisensalmiaks. V 554.
 —, Über Vorkommen von Kupfererz-führenden Spateisensteingängen im östlichen Bober-Katzbach-Gebirge (Schlesien). X 247.
 — siehe Spangenberg, K.
- Nieland, H., Beitrag zur Kenntnis der Deckenbasalte von Westgrönland. VI 591.
- Niggli, P., Probleme der magmatischen Differentiation. I 101.
 —, P-T-Diagramme für bestimmte Phasenzahl. V 200.
- Noll, W., Zur Kenntnis des Nontronits. V 373.
 —, Die Sorption des Kaliums in tonigen Sedimenten und ihre Bedeutung für die Bildung des Kaliglimmers bei der Metamorphose. VI 1.
 —, Über die geochemische Rolle der Sorption. VI 552.
 —, Geochemie des Strontiums. Mit Bemerkungen zur Geochemie des Bariums. VIII 507.
- , Zur Genesis porphyrischer Struktur in Gipsgesteinen. IX 1.
 —, Synthese von Montmorilloniten. Ein Beitrag zur Kenntnis der Bildungsbedingungen und des Chemismus von Montmorillonit. X 129.
 — siehe Linck, G.
- Nothhaft, J. u. Steinmetz, H., Über die Verteilung von Fremdsubstanzen in Kristallen. V 225.

- Oldershausen, E. von**, siehe Blanck, E.
- Pannach, F.**, Über Diffusionsringe von Silberbichromat und Silberchromat in Gelatine und Agar-Agar. IV 598.
- Passarge, S.** siehe Blanck, E.
- Petrascheck, W. E.** siehe Hoehne, K.
- Philipsborn, H. von**, Zur chemisch-analytischen Erfassung der isomorphen Variationen gesteinsbildender Minerale. Die Mineralkomponenten des Pyroxengranulits von Hartmannsdorf (Sa.). V 233.
- Portmann, W.**, Über eine Erzlagerstätte am Hirschberge bei Ohorn im Kontakthofe des Lausitzer Granitmassives. IX 55.
- Poser, H.** siehe Blanck, E.
- Pozdena, L.**, Beiträge zur Kenntnis der Salzböden erörtert an einigen Bodenprofilen aus der Umgebung des Neusiedler Sees. VII 441.
- Prassolov, L. I.**, Über Braunerde der Krim und des Kaukasus. IV 460.
- Preuß, E.**, Spektralanalytische Untersuchung der Tektite. IX 365.
- siehe Heide, F.
- Reifenberg, A.**, Die Bodenbildungen im südlichen Palästina in ihrer Beziehung zu den klimatischen Faktoren des Landes. III 1.
- Reuning, E.**, Mikrolithvarietäten von Donkerhuk, Südwestafrika. VIII 186.
- Rieser, A.** siehe Blanck, E.
- Ritzel, A.**, Über die Mischkristalle von Salmiak und Eisenchlorid. I 9.
- , Über die Bildung von Mischkristallen. I 270.
- Schachtschabel, P.**, Über Dehydratisierung und Rehydratisierung des Kaolins. IV 395.
- Scheffer, F.** siehe Blanck, E.
- Schlacht, K.** siehe Stremme, H.
- Schloemer, A.**, Zur geologischen Bedeutung thermophiler Bakterien. X 667.
- Schlünz, F. K.**, Mikroskopische und chemische Untersuchungen zweier Tone. VIII 167.
- , Über den Elektrolytgehalt zweier Tone. VIII 504.
- , Eine mikroskopische, röntgenographische und chemische Untersuchung des Liastons von Dobbertain. X 116.
- Schmidt, E.**, Die Winkel der kristallographischen Achsen der Plagioklase. I 351.
- , Der altdiluviale Geschiebemergel als Bodenbildner in der Hamburger Gegend. IV 475.
- Schmitt, Ph.**, Zur Petrogenese des fränkischen Wellenkalkes. IX 321.
- Schmölzer, A.**, Zur Entstehung der Verwitterungsskulpturen an Bausteinen. X 479.
- Schneiderhöhn, H.**, Erzmikroskopische und spektrographische Untersuchung von platinführenden Nickelmagnetkiesgesteinen des Bushveld Igneous Complex (Transvaal). IV 252.
- , Mineralchemische und mikroskopische Beobachtungen an Blei-Zink- und Kieserzen der Deutsch-Bleischarley-Grube, Oberschlesien. V 385.
- Schreckenthal, G.**, Mangan- und Eisenanreicherungen in den diluvialen Schottern des Marchfeldes. VI 51.
- Schroedter, E.**, Das Vorkommen freier Schwefelsäure in einem Grundwasserboden. IV 70.
- Schwake, F.**, Erzmikroskopische Untersuchung des Kupfererzvorkommens in Nieder-Marsberg in Westfalen. IX 486.

- Schwarz, R. u. Trageser, G., Zur Kenntnis des Kaolins. VII 566.
- Schwiersch, H., Thermischer Abbau der natürlichen Hydroxyde des Aluminiums und des dreiwertigen Eisens. Zugleich ein Beitrag zur Frage der Reaktionen im festen Zustande. VIII 252.
- Seifert, A. siehe Blanck, E.
- Sokol, R., Über die Inhomogenität des Magma im Erdinnern. I 407.
- Spangenberg, K. u. Neuhaus, A., Künstlich gefärbte Kristalle als Beispiel sogenannter anomaler Mischkristalle und ihre mineralchemische Bedeutung. V 437.
- Stark, M., Pleochroitische (Radioaktive) Höfe, ihre Verbreitung in den Gesteinen und Veränderlichkeit. X 566.
- Steinmetz, H. siehe Nothhaft, J.
- Stöber, F., Der „kristallisierte Sandstein“. VI 357.
- , Der radioaktive Zerfall. VI 368.
- , Über die Bildung des Diamanten. VI 440.
- , Über das Wachstum der Kristalle. VI 453.
- Stremme, H., Das Verhalten des Sulfatschwefels in einigen Bodentypen. V 254.
- mit Beiträgen von Schlacht, K., Über Steppenböden des Rheinlandes. III 28.
- Szentpétery, S. von, Magmatischer Werdegang und Petrochemie der Gesteine der Gabbroidmasse vom Bükkgebirge in Ungarn. VII 351.
- Tamm, O., Experimentelle Studien über die Verwitterung und Tonbildung von Feldspäten. IV 420.
- Themnitz, R. siehe Blanck, E.
- Theobald, H., Beitrag zur Kenntnis metamorpher Gesteine aus der Umgebung von Pottiga-Sparnberg an der oberen Saale. I 294.
- Trageser, G. siehe Schwarz, R.
- Tröger, E., Der Gehalt an selteneren Elementen bei Eruptivgesteinen. IX 286.
- Wartenberg, H. von, Werth, H. u. Zodrow, A., Wasseranalysen der Ostsee und des Freistaats Danzig. VII 616.
- Werth, H. siehe Wartenberg, H. von.
- Wetzel, W., Die Salzbildungen der chilenischen Wüste. III 375.
- , Der Wüstenguano der hochariden Zone Nordchiles. V 260.
- Weyl, W. siehe Eitel, W.
- Zahn, G. W. von, Wüstenrinden am Rand der Gletscher. IV 145.
- Zapff, L. siehe Blanck, E.
- Zoch, J., Über den Basenaustausch kristallisierter Zeolithe gegen neutrale Salzlösungen. I 219.
- Zodrow, A. siehe Wartenberg, H. von.

Sachverzeichnis der Bände I–X.

- Abtragung, Verwitterung, Niederschlag, Tektonik** VI 153.
Achat, Entstehung, Verwitterung, künstliche Färbung IV 501, 526.
 —Theorien VI 143.
Adamellogruppe, Mineralien V 106.
Adsorption, geochemische Rolle VI 552.
Algenrasen im Kalkstein VII 95.
Aluminiumhydroxyd, therm. Abbau VIII 252.
Andesit des Vulkans Pacaya, Guatemala VIII 45.
Anwachskegel II 225.
Arsengehalt oberkarb. u. rotliegender Sedimente X 475.
Asbest von Wurzbach IX 52.
Assimilation von Kali durch K-haltige Silikatminerale II 83.
Assimilationsvorgänge im Magma X 271.
Bakterien, thermophile, geolog. Bedeutung X 667.
Baryum, Geochemie VIII 586.
 —, Geochemie, Mineralien, Gesteine, Meteoriten X 187.
Basalt a. d. Atlantik, untermeerisch V 76.
 — vom Kammerbühl VIII 48.
 — v. Stöffel (Westerwald) V 319.
 — d. Wacheberges, Oberlausitz, Verwitterung VII 130.
Basalte, grönländische, hydrotherm. Zersetzung VIII 25.
 —, süd hannöversche, Verwitterung, Umwandlung VII 540.
 — von Westgrönland VI 591.
Basenaustausch der Zeolithe I 219.
Bausteine, Verwitterung X 479.
Bauxite, Sanntaler, Genesis VIII 462.
Betafit VIII 211.
Biogeochemie des Baryums X 240.
Bitumina, Vanadiumgehalt VII 208.
Bitumengesteine, norddeutsche, chem.-petrograph. IV 343.
Bleigehalt norddeutscher Salzlager IX 66.
Bleiglanz, Bestimmung von As, Sb, Sn u. Bi IX 219.
Bleischlacken, Mineralien, Untersuchungsmeth. X 67.
Blei-Zink- u. Kieserze, Oberschlesien, mineralchem. u. mikroskop., Bleiglanz, Jordanit, Meneghinit, Zinkblende, Schaumkies, Markasit V 385.
Bleicherde (nicht „gebleichte“ Erde) II 424.
Bleichung der Gesteine V 146.
Boden und Klima in Europa II 209.
 —, seine sulfathaltigen Lösungen VII 298.
 —, Wandern von Salzen im VIII 317.
Böden der Argolis VI 578.
 —, arktische I 421.
 — a. d. südl. Etschbucht u. a. Gardasee II 175.
 —, Mineralböden, Herstellung v. Dünnschliffen IX 50.
 —, roterdeähnliche VI 77.
 —, Salzböden a. Neusiedler See VII 441.
 —, siehe Steppenböden.
Bodenarten von Montenegro IV 157.
Bodenbeschaffenheit u. Hygroskopizität III 98.
Bodenbildung, Brasilien IX 100.
 — Chiles VIII 339.
 — aus Geschiebemergel IV 475.
 — in Palästina II 348, 356, III 1.
 — u. Verwitterung im Harz II 115.
 — in Siam IX 419.
Bodenkunde von Anatolien u. Ostthrazien IV 551.
 — Spitzbergens III 588.

- Bodenprofile u. Waldvegetation v. Montpellier IX 200.
 Bodentypen, Verhalten des Sulfatschwefels V 254.
 Bodenver kittung durch Fe, Mn, Al, Ca IV 12.
 Böhmit VI 307, VIII 262.
 Bohnerze, württembergische, Entstehung VI 117.
 Bormineralien, Bildungsbedingungen IV 239.
 Braunerde a. d. Krim u. Kaukasus IV 461.
 Buntsandstein, Tiefenverwitterung II 446.
 —, Verwitterungslösungen II 49.
 Canaren, Grundgebirge IV 369.
 Chamosit VI 494, VII 594.
 — von Schmiedefeld VI 275.
 Cölestin nach Faser gips II 481.
 — im Muschelkalk und Röt IV 167.
 Chloritgruppe, chem. Bestand und Optik VI 416.
 Diabas, Verwitterung VII 405.
 Diabase, erzführende im Dillgebiet VII 320.
 Diamant, Bildung VI 440.
 Diaspor VIII 259, 282.
 Differentiation, magmatische I 101, V 319.
 Diffusionsringe, Bildung IV 88, 598.
 Dolomit, Bildung VI 263.
 — aus Süßwasser III 453.
 —, Torfdolomit VIII 218.
 Dolomitisierung d. Bryozoenriffe IV 42.
 — d. Mitteldevons der Eifel IV 431.
 Einbettungsmethode (siehe opt. Daten) V 22.
 —, Skala z. Bestimmen der Brechungs-exp. v. Flüssigkeiten IV 458.
 Einschlüsse, basische im Tonalit VII 586.
 Eis, Packeis Ostgrönlands VII 434.
 Eisen- u. Manganhydroxydsole, Beziehung zu Schutzrinden und Laterit IV 529.
 — Tonerdephosphat v. N.-Brasilien VII 383.
 Eisenerze im Dillgebiet VII 326.
 Eisenhydroxyde, therm. Abbau VIII 252.
 Elbsandstein VII 35.
 Entgasungsspuren in Sedimenten VII 1.
 Entmischung im System Cu-Fe-S u. geol. Thermom. IX 145.
 Eozoon I 1.
 Erden, rote, am Gardasee II 149.
 Erdöle, Schwefelgehalt VIII 615.
 Erdpyramiden IV 554.
 Eruptivgesteine, junge, Deutschlands u. N.-Böhmens, chemische Provinzen III 135.
 —, junge von Oberwiesenthal. Phonolithe u. Basalte IV 632.
 —, Gehalt an seltenen Elementen IX 286.
 Erzlagerstätten, Bildung in Seen Brasiliens VIII 1.
 Erzlagerstätte am Lausitzer Granit, sulfidische Erze, Pyrit, Magnetkies IX 55.
 Essexitisch-theralithische Differentiation des Basalts v. Stöffel V 319.
 Faulschlamm IV 343.
 Feldspäte, Verwitterung und Tonbildung IV 420.
 Feuersteine II 1.
 Fluorbestimmung mit SiO_2 V 99.
 Fluoreszenzanalyse v. Skapolithen IX 139.
 Formeln der Silikate VI 253, 255.
 Gabbro, Neurode, Verwitterung VIII 58.
 Gabbroidmasse v. Bükkgebirge VII 351.
 Gastropodenschalen, Kalkmodifikation, röntgenogr. VI 239.
 Gauverwandtschaft d. Ergußgest. im Rotliegenden des nordwestlichen Thür. Waldes I 171.
 Gehlenit-Melilithgruppe II 103.
 Gemischte Gänge I 335.
 Geochemie des Baryums VIII 586, X 187.
 — des Strontiums VIII 507.
 — des Vanadiums in Sedimenten VII 280.

- Gesteinsprovinz Kapverden X 155, 174.
- Gips, porphyrtig IX 1.
- Gitter organ. Verbindungen u. Ionen-gitter V 537.
- Gläser, gefärbte, Konstitution VIII 456.
- Glaukonit VI 494.
- Gneise des südl. Schwarzwaldes I 155.
- Gneis-Granit, Übergang X 295.
- Goethit VIII 269, 289.
- Granite, technolog. Untersuchung V 412.
- Granulit von Hartmannsdorf (Sa.), seine Mineralien V 233.
- Graphitlagerstätten von Passau, Entstehung X 539.
- Grundgebirge der Insel La Gomera (Canaren) IV 369.
- Grundproben aus dalmatinisch-istri-schen Seen I 127.
- Grünerde Südtirols VI 468.
- Grünerdeähnliche Mineralien, Bre-chungsexp. VI 497.
- Guano in Chile V 260.
- Halloysit, Elbingerode V 96.
- Halmyrolyse VI 469.
- Hornblenden u. Augite aus d. Diorit-Gabbromassiv, Veltlin I 58.
- Hydrargillit VIII 262.
- , synth., Abbau VI 307.
- Hygroskopizität u. Bodenbeschaffen-heit III 98.
- Isomorphie, Eisensalmiak, Nitrate, Kaliumsulfat, Natriumchlorid V 456.
- Jodgehalt in Bohnernen VI 135.
- Kaliglimmer, Bildung VI 43.
- Kalkmodifikationen der Gastro-podenschalen VI 239.
- Kalkspat, mit Sandeinschlüssen VI 357.
- Kalkspatgänge, erzführende von Oberschmiedeberg; Arsenide v. Ni u. Co, gediegen As, Ag, Uran-Nickelerz, Wismut X 432.
- Kalkstein, Wettersteinkalk (Algen-rasen, Trümmerlagen, Schichtung) VII 95.
- Kalksteine u. Alkalisilikatlösungen II 408.
- , chem. Untersuchungen II 396.
- Kalziumkarbonatmodifikationen in Schalen u. Skeletten rezenter u. fossiler Organismen VII 346.
- Kaolin VI 341, VII 566.
- , De- u. Rehydratisierung IV 395, VII 113.
- , Entstehung II 15.
- u. Tonerdehydrat aus Granit u. Gneis, Brasilien X 311.
- Kaoline u. Tone II 415, 442.
- Kaolinitisierung im Granit IV 33, 144.
- Kapverden, Gesteinsprovinz (Foyait, Essexit, Andesit, Phonolith, Dolerit, Basalt, Augitit) X 155, 174.
- Kieselsäure in unlösl. Fluoriden, Auf-schl. u. Schmelze V 99.
- Kieslagerstätte bei Lam, Entstehung IX 173.
- Klimafaktoren im südlichen Pa-lästina III 1.
- Klima u. Boden in Europa II 209.
- des Eisfjordgebietes III 611.
- u. Verwitterung IX 529.
- Kobaltsalmiak, Nickelsalmiak V 554.
- Konglomerate von Diamantina, Mi-neralien VI 66.
- Kontaktgesteine von Pottiga-Sparn-berg I 294.
- Kontaktmetamorphose u. Erzbil-dung v. Auerbach VII 527.
- Kontaktmetamorphe Kalke, Spes-sart VIII 622.
- Kristalle mit gesetzmäßigen Ein-lagerungen V 482, 525.
- mit Fremdstoffen V 225.
- , künstlich gefärbte V 437.
- , Wachstum VI 453.
- Kristallisation, Klettern VI 390.
- Krustenböden u. Krustenbildungen II 348.
- Kryokonit von Ostgrönland VII 434.
- Kugelsandstein im Buntsandstein VIII 601.
- Kupfererze von Nieder-Marsberg IX 486.
- Kupferschiefer u. sulfidische Kupfer-erze, Einwirkung von Salzlaugen VIII 496.

- Kupferschiefer, spektralanal. Untersuchungen V 48.
- Laterit** IV 529.
- , Bildungsbedingungen (Schwarz-, Braun-, Gelb-, Roterden) I 134.
- , Herkunft der Phosphorsäure VII 416.
- Lepidokrokite** VIII 275.
- Letten, Böhmen, Analyse IV 459.
- Limonit** VIII 273.
- Lumineszenzanalyse von Apatit, Pyromorphit u. anderen Phosphaten IX 88.
- Magma** im Erdinneren I 407.
- Magmen, Entstehung, Migmatitbildung, Mischgesteine i. Schlesien, bayr. Wald, Harzburg, Bergell, Grönland X 271.
- Mangan u. Eiserneranreicherung in Schottern VI 51.
- Manganerze, Synthese u. Eigenschaften VII 473.
- Marmor von Auerbach, Erzführung VII 504.
- Meerwasser, Vanadiumgehalt VII 223.
- Melilithbasalt vom Westberg bei Hofgeismar X 631.
- Mergel, bituminöser d. Kreide IV 346.
- , rote der Trias, chem. IV 188.
- Metamorphose, Bildung von Chloriten VI 534.
- devonischer Phyllite X 343.
- Meteorit, Chondrit von Lanzenkirchen, Analyse IX 126.
- Meteoriten, Ba-Gehalt X 221.
- , Riesen- VIII 224.
- Meteoreisen, Hexaedrit v. Cerros del Buen Huerto, Chile VII 483.
- von Chile VIII 224.
- Mikrolith v. Donkerhuk VIII 186.
- Mineralien d. Adamellogruppe, Vesuvian, Granat V 106.
- Mineralisatorwirkungen VIII 445.
- Mineralwässer mit Schwermetallen VIII 440.
- Minette (Eisenoolith) II 134.
- Mischkristalle, anomale I 9.
- , anomale, ihre mineralchem. Bedeutung V 437, 462, 529, 554.
- , Bildung I 270.
- , Salmiak-Eisenchlorid I 9.
- Moldavit** II 157.
- Montmorillonit von Montmorillon II 422.
- , Rhön III 91.
- , Synthese und Chemismus X 129.
- Mörtel, Traß- u. Sandmehlzusatz VI 402.
- Nagelfluh**, Verwitterung II 141.
- Nagelkalk VI 227.
- Nickelerze im Dillgebiet VII 326.
- Niederschlag, Verwitterung, Abtragung, Tektonik VI 153.
- Nontronit V 373.
- Oolith** (Eisenoolith) von Uadi Halfa II 134.
- Ophikalzit I 1.
- Optische Daten, neue (Rosasit, Paternoit, Melanovanadit, Uzbekit, Tangeit, Duftit, Lunnit, Cornetit, Dihydrit, Ehlit, Phosphorokazit, Pseudomalachit, Monetit, Minervit, Dussertit, Britholit, Fergusonit, Lorenzenit, Ramsayit, Narsarsukit, Truscottit, Akrochordit, Sursassit, Arduinit) V 28.
- Ostsee, Wasseranalyse VII 616.
- Pegmatite** im Urgebirge, Genesis IV 95.
- Permutite I 259, VI 567.
- Pfahlquarz X 521.
- Pflanzen, Vanadiumgehalt VII 223.
- Phasenzahl u. P-T-Diagramme V 201.
- Phonolith v. d. Milseburg, Rhön V 396.
- der Heldburg, chem. Zusammensetzung IV 23.
- Phonolithe u. Trachyte v. Laacher See V 1.
- Photochemie der Erde I 49.
- Phyllite, devonische, Metamorphose, Altvatergeb. X 343.
- Plagioklase, Kristallwinkel u. spez. Gew. I 351.
- Platinführende Nickel-Magnetkiesgest., Transvaal IV 252.
- Pleochroitische Höfe, Verbreitung in Gest. u. Veränderlichkeit X 566.
- Porphyrgips, Bildung, Struktur IX 1.
- Provinzen, petrographische I 124.
- Pyrochlor-Romeit-Gruppe VII 56.

- Quarz, Bildungsweise im bayr. Pfahl X 521.
- Radioaktiver Zerfall VI 368.
- Rammelsberg, Erzstock IX 22.
- Regenfaktor oder N-S-Quotient IV 27.
- Rheintal, Tektonik VI 213.
- Romeit-Pyrochlorgruppe VII 56.
- Rote Erden am Gardasee II 149.
- Roterden II 175, 348, 496.
- , als Lösungsrest mariner Kalke IV 178.
- im Zechsteinkalk VII 620.
- im Altmühltalgebirge X 1.
- , spanische VI 60.
- der Mittelmeerländer VI 381.
- , südeuropäische IV 1.
- im nördlichsten Verbreitungsgeb. III 44.
- Salze, Wandern im Boden VIII 317.
- Salzbildungen der chilen. Wüste (Steinsalz, Natronsalpeter, Darapskit, Gips, Anhydrit, Thenardit, Glaubert, Blödit, Loewit, Leonit, Kaliumperchlorat) III 375, IV 65.
- Salzböden am Neusiedler See VII 441.
- Salzlager, nordd., Blei- u. Heliumgehalt, Radioaktivität IX 66.
- , Entstehung VI 390.
- Salzsümpfe in Brasilien VII 24.
- Sandstein, Elbsandstein, Ausblühungen, Inkrustationen VII 35.
- , Kristallisierter VI 357.
- siehe Kugelsandstein.
- Säuerling v. Oberschützen IX 269, X 474.
- Schaumspat, Bildung VI 257.
- Schreibkreide, weiße II 1.
- Schutzrinden IV 67, 529.
- am Rand der Gletscher IV 145.
- Schwefel, Kreislauf in der Natur VII 298.
- Schwefellagerstätten, Bildung VIII 613.
- Schwefelsäure, frei im Grundwasser IV 70.
- Schwermetalle in Mineralwässern VIII 440.
- Sedimente, Entgasungsspuren VII 1.
- , Arsengehalt X 475.
- Sedimente, Vanadiumgehalt VII 177, 275.
- Seen mit Erzbildungen VIII 1.
- , Grundproben I 127.
- Seltene Elemente in Eruptivgesteinen IX 286.
- Silikate, chem. Formeln IV 549.
- Silikatmagmen, Mischung oder Entmischung X 126.
- Skapolith, Fluoreszenz IX 139.
- Sonnenbrenner im Basalt II 137.
- Sorelzement, Verwendung für Dünnschliffe IX 50.
- Sorption siehe Adsorption.
- Spateisensteingänge, Kupfererzführende im Bober-Katzbach-Gebirge X 247.
- Spektralanalyse, Universal-Vergleichslösungen u. beste Linien VIII 321.
- , Methode IX 365.
- Speckstein v. Münchberg V 87.
- Sprödglimmergruppe, chem. u. phys.-opt. Zusammenhänge IX 453.
- Steinsalzverfärbung IX 83.
- Steppenböden des Rheinlandes III 28.
- Strahlenkalk VI 72, 587.
- Strontium, Geochemie VIII 507.
- im Muschelkalk u. Röt IV 167.
- Sulfidische Erze, Pyrit, Magnetkies am Lausitzer Granit IX 55.
- Süßwasserkalkmagnesiagesteine III 453.
- Tektit von Peru II 157.
- Tektite II 157.
- , spektralanalytische Untersuchung IX 365.
- Terra rossa (siehe a. Roterde) II 175, IV 8, 178, V 43, VI 381.
- , Altmühltalgebirge X 1.
- Terra roxa, Brasilien IX 100.
- Thermometer, geologische IX 145.
- Thuringit v. Schmiedefeld, Kalkgehalt X 409.
- v. Schmiedefeld V 182, VI 275, VII 594.
- Tiere, Vanadiumgehalt VII 223.
- Ton, Dispersität u. Elektrolyte V 276.
- u. Kaolin II 415, 442.
- , böhmischer IV 459.

- Tonalit, basische Einschlüsse VII 586.
 Tone, diluv. u. tert., chem. u. mikro-
 skop. VIII 167.
 —, Elektrolytgehalt VIII 504.
 —, mineralog. Bestand III 370
 —, Kaolingehalt III 341.
 — von Landsberg a. d. Warthe, Ana-
 lysen IV 287.
 — aus dem Lias v. Dobbertin, mikro-
 skop., röntgenogr., chem. X 116.
 Tongruppe, Mineralien VI 269, IX
 464.
 Tonige Sedimente, Adsorption von
 Kali VI 1.
 Torfdolomite VIII 218.
 Trachyte u. Phonolithe v. Laacher
 See V 1.
 Turmalingruppe IV 208, 455.
 Turmalin u. Glimmer, genet. Be-
 ziehungen IV 208.
 Türkis VII 77.
 —, röntgenographisch IX 311, 318.
 Tutenmergel II 486, III 699, VI 227.
 Tutenstruktur im Fasercölestin III
 712.
 Vanadiumgehalt d. Sedimente u.
 sediment. Lagerstätten VII 177.
 Verwitterung von Andesit auf Java
 VII 426.
 — des Basalts v. Südhannover VII 540.
 — der Bausteine IV 290.
 — an Bauwerken X 479.
 — u. Bodenbildung in Brasilien IX 100.
 — u. Bodenbildung in Siam IX 419.
 — am Bremer Rathaus IV 137.
 —, Buntsandstein II 49.
 —, chemische u. Bodenbildung, Chile
 VIII 339.
 —, chemische auf Hindö, N.-Norwegen
 IV 76.
 Verwitterung d. Dolomits IV 451.
 — v. Feldspäten IV 420.
 — d. Gesteine, Berechnung u. graph.
 Darst. VII 130.
 — von Gesteinen unter abweichenden
 klimat. Verh. III 437.
 —, Granit II 15, IV 33, VII 553.
 — an Gneis u. Granit X 311.
 —, Grauwacke II 115.
 — des Kalksteins v. Heluan II 489.
 —, karbonische d. Gabbro von Neurode
 VIII 58.
 — u. Klima IX 529.
 — des Muschelkalkes V 165.
 —, Niederschlag, Abtragung, Tektonik
 VI 153.
 —, Tiefenverw. II 446.
 Verwitterungsböden der Nagelfluh
 b. Bregenz II 141.
 Vulkanische Asche von Guatemala
 VI 376.
 — Asche Mittelamerikas VII 51.
 Vulkan Fuego, Guatemala, Ausbruch
 u. Tuffe VII 291.
 — Pacaya, Guatemala VIII 45.
 Wasser, Oberflächenwasser, Lösungs-
 gehalt VII 609.
 Wässer, Vanadingehalt VII 221.
 Wellenkalk, Petrogenese IX 321.
 Wolfram in Bolivien VII 121.
 Wüstenguano in Chile V 260.
 Wüstenrinden an Gletschern IV 145.
 Zechsteinriffe, Dolomitisierung IV
 42.
 Zement, Zusatz von Traß u. Sand-
 mehl V 113, VI 402.
 Zeolithe, Basenaustausch I 219.

Beitrag zur Frage des Wassergehaltes der Minerale Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit.

Mitteilung aus dem Mineralogisch-geologischen Institut der Universität Rostock.

Von M. Mehmel, Rostock.

Mit 6 Abbildungen im Text.

I. Vorbemerkungen.

Die Frage nach dem Wassergehalt der Minerale Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit ist schon wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Dabei ist man unter den verschiedensten Gesichtspunkten an die hier vorliegenden Probleme herangetreten. Im Vordergrund der Betrachtungen stand meist der Kaolinit. Dabei bot die Untersuchung der Brennvorgänge sowohl wissenschaftlich wie technisch ein reiches Arbeitsfeld. Von den zahlreichen Autoren, die sich mit diesem Vorgang beschäftigt haben, seien hier nur F. Rinne [1], K. Spangenberg [2] und I. Rhode [3] genannt. Während F. Rinne sein Hauptaugenmerk auf die gittermäßigen Veränderungen legte, die sich rein qualitativ aus dem Röntgendiagramm ergaben, untersuchten K. Spangenberg und I. Rhode die Änderung der optischen Eigenschaften.

Von einer ganz anderen Seite traten G. Linck und sein Schüler G. Calsow [4] an die Frage des Wassergehaltes der genannten Minerale heran. Die Verschiedenheit im Wassergehalt ließ die Vermutung aufkommen, daß auch die Art der Wasserabgabe unterschiedlich ist. Die isobaren Abbauversuche von Linck und Calsow zeigen auch tatsächlich Unterschiede zwischen Kaolinit und Montmorillonit und es war naheliegend, diese Ergebnisse auf die Untersuchung von Tonen anzuwenden. Aus den neusten sedimentpetrographischen Untersuchungen von Carl W. Correns und seinen Mitarbeitern [5], sowie aus den zahlreichen Arbeiten amerikanischer Forscher wissen wir aber, daß die Tone und Böden nicht nur eines dieser Tonminerale, sondern

mehrere gleichzeitig enthalten können. Die hinsichtlich ihrer Mineralkomponenten noch recht kompliziert zusammengesetzten, feinsten Fraktionen der Tone lassen eine Charakterisierung derselben auf Grund des thermischen Abbaus nicht ohne weiteres zu. Dies ist schon dadurch bedingt, daß selbst in den feinsten Fraktionen neben den Tonmineralen noch ein erheblicher Anteil von Glimmer vorhanden ist. Es ist aus diesem Grunde auch nicht zweckmäßig, von einer „Tonsubstanz“ zu reden und damit sich nur auf die Tonminerale zu beziehen, wie dies in einer neuerdings von O. Koerner, A. Pukall und H. Salmang [6] veröffentlichten Arbeit der Fall ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Frage nach dem Wassergehalt von Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit untersucht. Dazu war zunächst erforderlich die Änderung der Lichtbrechung beim Wasserabbau zu ermitteln.

II. Wasserabgabe bei verschiedenen Wasserdampfdrucken.

Aus zahlreichen neueren Arbeiten wissen wir, daß sowohl Halloysit wie auch Montmorillonit einen Teil ihres Wassers schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen abgeben. Nach E. S. Larsen und E. T. Wherry [7] verliert ein frischer Halloysit von Colorado schon im warmen Zimmer nach 6 monatigem Stehen ca. 5 % H_2O . Die Lichtbrechung steigt dabei von $n = 1,470 \pm 0,010$ auf $n = 1,542 \pm 0,005$. Beim Erhitzen auf 65° verliert er 10 % H_2O und die Lichtbrechung steigt auf $n = 1,555 \pm 0,003$. Entwässerungsversuche der genannten Verfasser bei Temperaturen bis zu 100° zeigen, daß bereits bei 30° ein erheblicher Teil des Wassers herausgeht. U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm [8] fanden, daß der Hauptteil des locker gebundenen Wassers erst bei 50° bzw. über konz. Schwefelsäure abgegeben wird. Es war daher naheliegend, diese Art der Wasserabgabe einer eingehenden Prüfung zu unterziehen.

Da in einem Intervall zwischen 20 und 50° die Temperaturregelung und besonders die Konstanthaltung derselben mit Schwierigkeiten verbunden ist, wurden in diesem Bereich zur Entwässerung verschiedene Wasserdampfdrucke von Schwefelsäure-Wassergemischen an Stelle einer Temperaturskala benutzt. Untersucht wurde Halloysit vom Herrenberg bei Aachen. Die jeweilige Entwässerungsdauer betrug 48 Stunden. Die Zeit mußte so groß gewählt werden, da an Hand von Vorversuchen festgestellt wurde, daß sich das Gleichgewicht erst nach 35—40 Stunden eingestellt hatte. Die Ergebnisse hinsichtlich Gewichtsverlust und Brechungsindizes sind in Tabelle 1 zusammengestellt und in Abb. 1 graphisch wiedergegeben.

Tabelle 1.

Halloysit bei verschiedenen Wasserdampfdrucken und bei 105° entwässert¹⁾.

Dd. in mm	Gewichtsverlust in %	Brechungsindex
9,1	3,07	1,532 ± 0,002
5,4	3,29	1,533 ± 0,002
3,3	3,49	1,533 ± 0,002
1,4	3,52	1,535 ± 0,002
0,0	12,20	1,548 ± 0,002
bei 105°	12,22	1,548 ± 0,002

Man erkennt daraus, daß bei ca. 0 mm Wasserdampfdruck eine sprunghafte Änderung sowohl im Gewichtsverlust wie auch in den

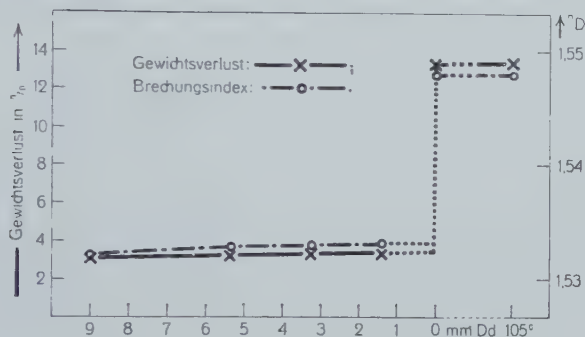


Abb. 1. Gewichtsverlust und Brechungsindizes von Halloysit bei verschiedenen Wasserdampfdrucken und bei 105°.

Brechungsindizes auftritt. Die Doppelbrechung ändert sich dabei nicht merklich. Der beobachtete Gewichtsverlust bei 0 mm Wasserdampfdruck beträgt ca. 12 %. Dies entspricht bezogen auf die in der Literatur übliche Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, ziemlich genau 2 Molekülen H_2O (theoretisch 12,24 %).

Die gefundenen Ergebnisse stehen nicht im Widerspruch zu der von E. S. Larsen und E. T. Wherry [7] gemachten Beobachtung, daß der Halloysit im warmen Zimmer einen Teil seines Wassers verliert. Meist ist nämlich die Luft in unseren durch Zentralheizung erwärmten Zimmern so trocken, daß schon wesentlich niedrigere Temperaturen genügen, um dem Halloysit das locker gebundene Wasser zu entziehen. Tone und Böden, deren Mineralkomponenten man ermitteln will, soll man daher zweckmäßig nicht in trockenen, warmen Zimmern aufbewahren.

¹⁾ Zum Vergleich wurden die entsprechenden Werte des bei 105° entwässerten Halloysit mit in die Tabelle aufgenommen.

Beim Verlust von 2 Molekülen Wasser ändern sich aber auch die anderen Eigenschaften des Halloysits. Während der frische Halloysit aus kompakten, stark zusammenhängenden, feinen Teilchen mit flachmuschligem Bruch und opalartigem Aussehen besteht, die in Wasser gebracht nur schwer zerfallen, geht er beim Verlust von 2 Molekülen H_2O in lockere Teilchen mit nur geringem Zusammenhalt über. In Wasser gebracht zerfällt er dann leicht zu feinem Pulver, ohne daß das Wasser wieder aufgenommen wird. Die sprunghafte Änderung der Lichtbrechung, die irreversible Wasserabgabe, die Änderung der Kohäsionseigenschaften und die Änderung des Gitters (vgl. M. Mehmel [9]) veranlaßten mich anzunehmen, daß es sich hierbei um den Übergang in ein neues Mineral, den Metahalloysit, handelt. Eine weitere Stütze erfährt diese Annahme durch die Tatsache, daß unter Wasser bei 100^0 erhitzter Halloysit ebenfalls in Metahalloysit übergeht¹⁾. Letzteres dürfte nicht der Fall sein, wenn das Wasser nicht gittermäßig durch Hauptvalenzkräfte gebunden wäre.

Auf das Vorhandensein von Metahalloysit in der Natur deutet schon die Beschreibung einer Oberschlesischen Halloysitfundstätte von E. F. Glocker 1837 [10] hin. Die meisten der in der Natur vorkommenden Halloysite sind äußerlich mit einer Schicht von lockerem, erdigen Material überzogen, die z. T. stark mit Eisenhydroxyd angereichert ist. Im Inneren dagegen befindet sich noch das frische Material. Die äußere Schale zeigt die Eigenschaften von Metahalloysit. Wir können also annehmen, daß es sich bei der Bildung dieser Schicht um einen natürlichen Abbauvorgang der Halloysite handelt.

In der gleichen Weise wurde Montmorillonit von Unterrupsroth in der Rhön, dessen Vorkommen und Eigenschaften von F. Heide [11] beschrieben wurden, bei verschiedenen Wasserdampfdrücken entwässert. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt und in graphischer Darstellung in Abb. 2 wiedergegeben.

Tabelle 2.

Entwässerung von Montmorillonit bei verschiedenen Wasserdampfdrücken und bei 105^0 .

Dd. in mm	Gewichtsverlust in %	Brechungsindex ²⁾
5,7	1,00	$1,492 \pm 0,003$
2,8	2,68	$1,520 \pm 0,003$
1,4	8,47	$1,533 \pm 0,003$
0,0	10,15	$1,546 \pm 0,003$
bei 105^0	14,00	$1,554 \pm 0,003$

¹⁾ Die Lichtbrechung steigt dabei von $n = 1,532 \pm 0,002$ auf $n = 1,548 \pm 0,002$.

²⁾ Die Lichtbrechung wurde nach der Einbettungsmethode mit einem Ge-

Man erkennt daraus, daß es sich hierbei um ganz andere Verhältnisse handelt als sie beim Halloysit beobachtet wurden. Es scheint zwar zwischen 1 und 3 mm Dampfdruck ein weniger deutlicher Sprung in der Kurve der Gewichtsverluste vorhanden zu sein. Die Kurve der Brechungsindizes dagegen spricht für eine kontinuierliche Wasserabgabe. Bei nachträglicher Behandlung mit Wasser nimmt der Montmorillonit, im Gegensatz zum Halloysit, das abgegebene Wasser wieder auf. Auf diesen Vorgang der Quellung haben bereits U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm [8] aufmerksam gemacht. Die kontinuierliche Wasserabgabe und die Quellung des Montmorillonits lassen vermuten, daß das bis zu 100° entweichende Wasser in anderer Form im Gitter vorhanden ist, als beim Halloysit¹⁾. Inwieweit das in dieser Form im Montmorillonit vorhandene Wasser auch noch oberhalb 100° auftritt, werden die Entwässerungsversuche bei höheren Temperaturen zeigen.

Beim Kaolinit findet bis zu 0 mm Wasserdampfdruck keine Wasserabgabe statt. Auch die Lichtbrechung ändert sich nicht.

III. Wasserabgabe bei Temperaturen oberhalb 50° .

Die Wasserabgabe bei höheren Temperaturen zeigte nach den Untersuchungen von U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm [8] keine wesentlichen Unterschiede zwischen Kaolinit und Halloysit. Der Verlauf der Entwässerungskurven beider Minerale ist sehr ähnlich. Ein unterschiedliches Verhalten wurde von G. Calsow [4] beim Montmorillonit beobachtet. Während der Kaolinit bis 400° keine nennens-

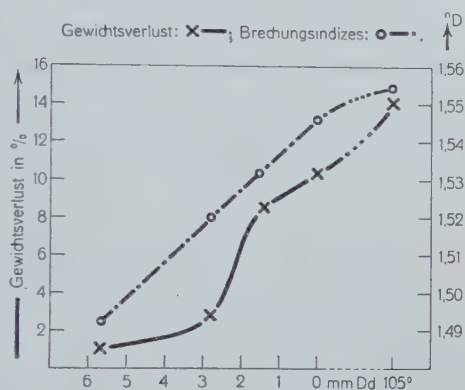


Abb. 2. Gewichtsverlust und Brechungsindex von Montmorillonit bei verschiedenen Wasserdampfdrücken und bei 105° .

misch von Oliven- und Zimtöl als Einbettungsflüssigkeit bestimmt. Bei Verwendung anderer Einbettungsflüssigkeiten ändern sich die Werte für die Lichtbrechung. (Vgl. hierzu Carl W. Correns und M. Mehmel [5]).

¹⁾ Drei weitere Vorkommen von Montmorillonit wurden in der gleichen Weise untersucht. Da die Ergebnisse gegenüber dem Montmorillonit von Unterproth in der Rhön nichts Neues zeigten, kann auf die Darstellung hier verzichtet werden.

werten Mengen Wasser verliert, geht beim Montmorillonit bis zu dieser Temperatur die Hauptmenge des Wassers kontinuierlich heraus. Zwischen 400 und 450° wird bei beiden Mineralen eine sprunghafte Änderung im Wassergehalt beobachtet, die beim Montmorillonit jedoch nicht so deutlich ausgeprägt ist wie beim Kaolinit.

Von besonderem Interesse war nun die Änderung der optischen Eigenschaften mit der Temperatur zu verfolgen. Zu diesem Zwecke konnte nicht die vielleicht genauere, von G. Calsow benutzte Tensi-Eudiometer-Methode verwendet werden. Die einzelnen Proben wurden bei möglichst konstanter Temperatur ($\pm 5^\circ$) im elektrischen Ofen bis zur Gewichtskonstanz erwärmt. Durch Wägung wurde der Gewichtsverlust und nach der Einbettungsmethode die Lichtbrechung bestimmt¹⁾. Die auf diese Weise gefundenen Meßwerte sind in Tab. 3 a—c zusammengestellt und in Abb. 3—5 graphisch wiedergegeben.

Tabelle 3.

Gewichtsverlust und Brechungsindizes von Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit zwischen 50° und 700°.

Temp. in °	Gewichts- verlust in %	Brechungs- index für NaD	Temp. in °	Gewichts- verlust in %	Brechungs- index für NaD
a) Kaolinit von Zettlitz					
50	0,00	1,566 $\pm$ 0,003	400	2,30	1,574 $\pm$ 0,003
100	0,83	1,566 $\pm$ 0,003	440	10,40	1,554 $\pm$ 0,003
205	1,03	1,567 $\pm$ 0,003	525	12,42	1,542 $\pm$ 0,003
290	1,30	1,570 $\pm$ 0,003	610	13,48	1,530 $\pm$ 0,003
360	1,84	1,573 $\pm$ 0,003	700	13,76	1,525 $\pm$ 0,003
b) Halloysit vom Herrenberg bei Aachen.					
50	11,61	1,544 $\pm$ 0,003	440	21,10	1,540 $\pm$ 0,003
100	11,70	1,548 $\pm$ 0,003	525	22,42	1,538 $\pm$ 0,003
220	11,83	1,557 $\pm$ 0,003	610	23,04	1,537 $\pm$ 0,003
290	11,98	1,561 $\pm$ 0,003	700	23,65	1,536 $\pm$ 0,003
360	12,15	1,562 $\pm$ 0,003			
c) Montmorillonit von Unterrupertsroth in der Rhön.					
50	10,15	1,546 $\pm$ 0,003	420	19,84	nicht bestimmt
100	14,48	1,554 $\pm$ 0,003	440	20,00	1,566 $\pm$ 0,003
190	17,75	1,560 $\pm$ 0,003	460	22,40	1,546 $\pm$ 0,003
275	18,52	1,562 $\pm$ 0,003	525	22,96	1,538 $\pm$ 0,003
360	18,91	1,564 $\pm$ 0,003	610	23,26	1,529 $\pm$ 0,003
380	19,10	nicht bestimmt	700	23,65	1,522 $\pm$ 0,003
400	19,56	1,565 $\pm$ 0,003			

¹⁾ Eine mehrfache Wiederholung der Versuche führte zu befriedigender Übereinstimmung der Ergebnisse.

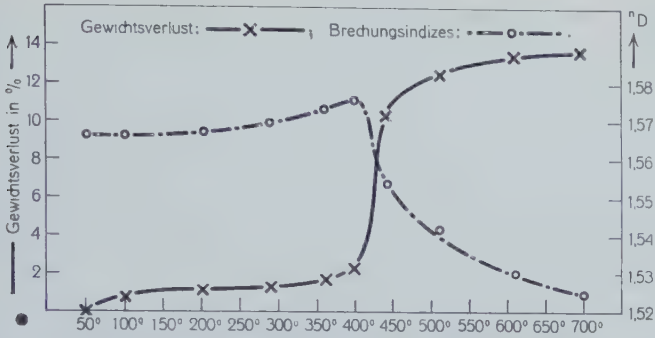


Abb. 3 Gewichtsverlust und Brechungsindizes von Kaolinit zwischen 50 und 700°.

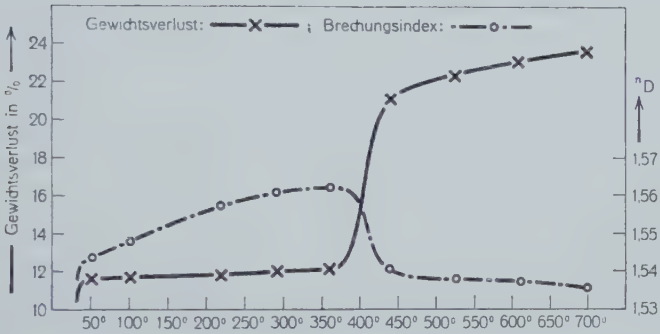


Abb. 4. Gewichtsverlust und Brechungsindizes von Halloysit zwischen 50 und 700°.

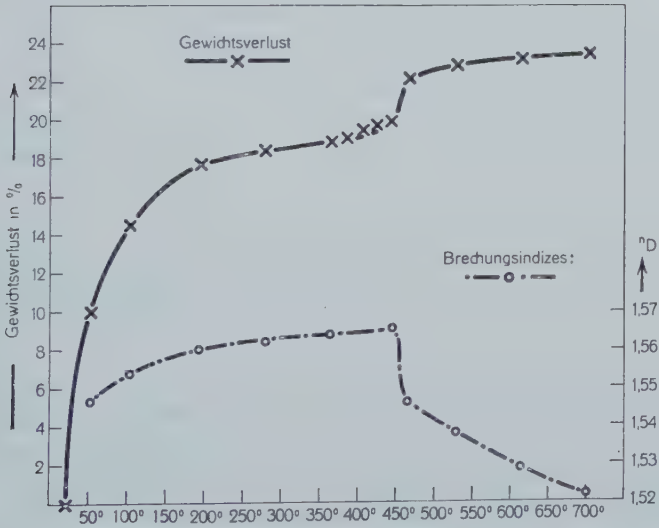


Abb. 5. Gewichtsverlust und Brechungsindizes von Montmorillonit zwischen 50 und 700°.

Man erkennt hieraus, daß alle drei Minerale zwischen 400 und 450° eine diskontinuierliche Wasserabgabe zeigen, die mit einer diskontinuierlichen Änderung der Lichtbrechung verbunden ist.

Der Kaolinit verliert unterhalb 400° nur geringe Mengen Wasser. Die Lichtbrechung ändert sich dabei nicht erheblich. Sieht man von dem geringen Wassergehalt, der vermutlich durch Adsorption gebunden ist, ab, so geht alles Wasser zwischen 400 und 450° sprunghaft heraus. Im Kaolinit ist demnach das gesamte Wasser nur in einer Form gebunden.

Anders liegen die Verhältnisse beim Halloysit. Er verliert bereits bei 50° zwei Moleküle H_2O . Der Rest geht zwischen 400 und 450° heraus. Der Verlauf der Abbaukurve zwischen 50 und 700° ist dabei derjenigen von Kaolinit sehr ähnlich. Hinsichtlich der Lichtbrechung sind jedoch geringe Unterschiede vorhanden. Während beim Kaolinit die Lichtbrechung bis 400° auf $n = 1,574 \pm 0,003$ steigt, erreicht sie beim Halloysit bei der gleichen Temperatur nur einen Wert von maximal $n = 1,565 \pm 0,003$. Oberhalb 450° fällt beim Kaolinit die Lichtbrechung bis auf $n = 1,525 \pm 0,003$ bei 700° ab. Beim Halloysit fällt sie im gleichen Temperaturbereich nur bis zu dem Werte $n = 1,536 \pm 0,003$ ab.

Der Montmorillonit gibt bis zu einer Temperatur von 400° einen erheblichen Teil seines Wassers kontinuierlich ab. Dabei geht bis ca. 200° die Hauptmenge heraus. Zwischen 200 und 400° verlangsamt sich die Wasserabgabe. Zwischen 400 und 450° tritt ebenso wie bei den beiden anderen Mineralen der Rest des Wassers sprunghaft aus dem Gitter aus. Einen analogen Verlauf zeigt die Lichtbrechung. Diese steigt bis 200° verhältnismäßig rasch auf den Wert $n = 1,560 \pm 0,003$ an. Zwischen 200 und 400° nähert sie sich langsam dem Wert $n = 1,566 \pm 0,003$. Nach Überwindung des Sprunges zwischen 400 und 450° fällt sie bis auf $n = 1,522 \pm 0,003$ bei 700° ab, einem Wert, der durchaus mit demjenigen des Kaolinitis vergleichbar ist.

IV. Über die Art der Wasserbindung und die chemische Formulierung der drei Tonminerale Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit.

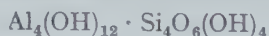
Es ist naheliegend aus dem Wasserabbau Schlüsse zu ziehen auf die Art der Wasserbindung im Gitter. Dies ist aber nur möglich, wenn man gleichzeitig die kristallstrukturellen Verhältnisse und den chemisch-analytischen Befund berücksichtigt.

Nach den kristallstrukturellen Untersuchungen von Roß und Kerr [12], L. Pauling [13], J. W. Gruner [14], U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm [8], M. Mehmel [9], C. J. Ksanda und

Tom. F. W. Barth [15] gehören Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit zu der Gruppe der pseudohexagonalen Schichtengitter mit netzartig verknüpften $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern. Jede Schicht bildet chemisch eine Formeleinheit und die Aufeinanderlagerung mehrerer solcher Schichten ergibt die chemische Einheit der Elementarzelle.

a) Halloysit.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse beim Halloysit. Das Gitter des Halloysits wird gebildet aus abwechselnden Schichtpaketen von $\text{H}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}$ mit Si in tetraedrischer Umgebung und $\text{Al}_4(\text{OH})_{12}$ mit Al in oktaedrischer Umgebung. Die Formel des Halloysits bezogen auf die Größe der Elementarzelle würde man danach zu schreiben haben:



d. h. in einer Elementarzelle sind 2 Moleküle $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_8$ enthalten, oder in der üblichen Oxydformel geschrieben 2 Moleküle $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Bei 50° bzw. über konz. Schwefelsäure tritt eine Kondensation zweier solcher Schichtpakete zu einem einzigen ein. Dabei gehen 4 Moleküle Wasser aus der Elementarzelle heraus. Es entsteht ein neues für den Metahalloysit charakteristisches Schichtpaket von der Formeleinheit $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Letzteres ist wesentlich stabiler und tritt in ähnlicher Form auch in anderen derartigen Schichtengittern auf. Das in ihm enthaltene Wasser tritt erst zwischen 400 und 450° aus dem Gitterverband aus.

Gegen diesen Aufbau scheint jedoch der chemisch-analytische Befund zu sprechen. Die meisten Analysen ergeben nämlich zu wenig Wasser. W. Noll [16] schreibt daher die Formel des Halloysits $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Noch weitgehendere Folgerungen zieht daraus J. Holzner [17]. Er glaubt an Hand einiger Analysen, die alle einen zu geringen Gehalt an locker gebundenem Wasser ergeben, die von mir seinerzeit gefundenen strukturellen Beziehungen [9] zwischen Halloysit und Metahalloysit ablehnen zu müssen.

Die Abbauversuche, die Untersuchung der Lichtbrechung, die kristallstrukturellen Befunde und die Beobachtungen an natürlichen Halloysiten geben jedoch gewisse Anhaltspunkte dafür, daß die meisten der in der Natur vorkommenden Halloysite bereits z. T. in Metahalloysit umgewandelt sind. Es war daher naheliegend festzustellen, inwieweit die aus der Literatur bekannten Analysen sich in einem Mischdiagramm von Halloysit und Metahalloysit darstellen lassen.

Berechnet man unter Zugrundelegung der Formeln $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ für Halloysit und $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ für Metahalloysit die Molekularzahlen für die verschiedenen Mischungsverhältnisse, so erhält man die in Abb. 6 graphisch wiedergegebene Abhängigkeit (ausgezogene Linien). Rechnet man andererseits aus den in der Literatur

vorhandenen Analysen die Molekularzahlen aus, wie dies in Tab. 4 für eine willkürliche Auswahl von Analysen geschehen ist, und trägt diese derart in das in Abb. 6 dargestellte Diagramm ein, daß die Wasserwerte auf der theoretischen Kurve und die entsprechenden Al_2O_3 - und SiO_2 -Werte senkrecht darunter liegen, so erkennt man, daß gegenüber den theoretischen Werten die SiO_2 -Werte durchgängig ein wenig zu niedrig, die Al_2O_3 -Werte mit einer Ausnahme ein wenig zu hoch sind. Die Abweichungen liegen jedoch innerhalb der durch die Analysenmethoden bedingten Fehlergrenzen. In ihrer Gesamtheit ordnen sich die angeführten Analysen ohne weiteres in dieses Mischungsschema ein. Der zu niedrig gefundene Wassergehalt dürfte damit auch chemisch eine Erklärung gefunden haben.

Tabelle 4.
Analysen von Halloysit.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
a) Gewichtsprocente.										
SiO_2	44,08	39,95	40,22	40,19	41,69	42,11	42,19	45,82	40,90	46,60
Al_2O_3	39,20	35,75	35,41	34,84	35,88	33,83	38,13	39,77	34,66	39,48
Fe_2O_3	0,10	—	—	—	0,37	0,04	—	—	—	—
FeO	—	—	—	—	—	0,28	—	—	—	—
MgO	—	—	—	—	—	0,30	—	—	—	—
CaO	—	0,80	0,73	—	0,06	0,33	—	—	—	—
CuO	—	—	—	2,55	—	2,83	—	—	—	—
Na_2O	0,20	0,10	0,09	—	—	—	—	—	—	—
K_2O	—	—	—	—	—	—	—	0,30	—	—
H_2O	16,18	23,55	23,67	23,35	21,98	20,91	18,95	13,38	24,44	13,92
Summe	99,76	100,15	100,12	100,93	99,98	100,63	99,99	99,27	100,00	100,00
b) Molekularzahlen.										
SiO_2	731	662	667	666	691	698	712	760	678	773
Al_2O_3	383	350	346	341	351	331	373	389	339	386
H_2O	899	1307	1314	1296	1220	1161	1052	743	1356	773

- I: Halloysit Hickory N. C. analys. J. G. Fairchild in Hendricks und Fry [18].
 II: } Halloysit, Colorado analys. Larsen und Wherry [7].
 III: }
 IV: Halloysit, Grube Kozla, Drenkova (Bannat) analys. Ad. Hofmann bei R. Helmacker [19].
 V: Halloysit, Edwards Country, analys. H. C. Mac Neil bei F. W. Clarke [20].
 VI: Halloysit, Detroit, Kupfer-Mine (Californien) analys. F. W. Clarke [20].
 VII: Halloysit, Detroit, Kupfer-Mine (Californien) analys. F. W. Clarke und J. M. Chataud [20].
 VIII: Halloysit, Edwards Country (Texas) analys. G. P. Merrill [21].
 IX: Theoretische Zusammensetzung entsprechend der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 X: Theoretische Zusammensetzung entsprechend der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Die Annahme, daß die in der Natur vorkommenden Halloysite bereits z. T. in Metahalloysit umgewandelt sind, wird weiterhin durch den röntgenographischen Befund bestätigt. Beim vollkommen frischen Halloysit liegt die innerste Interferenz bei $10,1 \text{ \AA}$. Der Metahalloysit zeigt diese Interferenz nicht. Dafür tritt aber bei $7,45 \text{ \AA}$ eine neue Interferenz auf. Die meisten der natürlichen Halloysite zeigen jedoch beide gleichzeitig und zwar je nach dem Gehalt an Metahalloysit mit wechselnder Intensität. An verschiedenen anderen Interferenzen lassen sich ähnliche Beobachtungen machen. Sie sind jedoch nicht so hervorspringend, wie bei dieser innersten Linie im Debye-Scherrer-Diagramm. Es sei aus diesem Grunde auf die Wiedergabe von weiteren Einzelheiten in diesem Zusammenhang verzichtet.

b) Kaolinit.

Das Gitter des Kaolinites wird nach den Untersuchungen von L. Pauling [13] und J. W. Gruner [14] aus Schichtpaketen gebildet, die in ihrer chemischen Bruttoformel gleich denjenigen von Meta-

halloysit sind ($\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$). Im Gitterverband unterscheiden sie sich von letzteren aber durch die Symmetrie. Während beim Metahalloysit parallel (010) abwechselnde Scharen von Spiegelebenen und Gleitspiegelebenen auftreten, sind beim Kaolinit zwei verschiedene Scharen von Gleitspiegelebenen vorhanden. Auf diesen Symmetriever-schiedenheiten beruhen vermutlich auch die beim Abbau beobachteten Unterschiede in der Lichtbrechung der beiden Minerale. In neuester Zeit wurde die Struktur des Kaolinites insofern etwas in Frage gestellt, als nach den Untersuchungen von C. J. Ksanda und Tom. F. W. Barth [15] die Raumgruppe beim Dickit nicht C_3^4 , sondern C_{2h}^6 sein soll. Auf Grund der Auslöschungen lassen sich die beiden

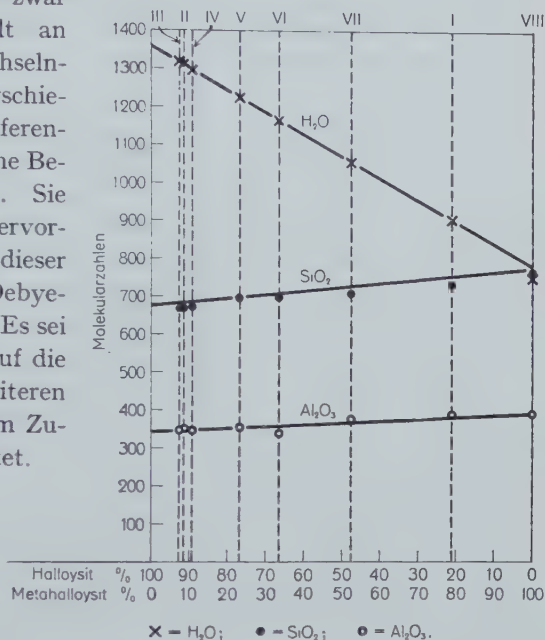


Abb. 6. Mischdiagramm Halloysit—Metahalloysit. Die ausgezogenen Geraden entsprechen den aus den Formeln berechneten theoretischen Werten der Molekularzahlen für H_2O , Al_2O_3 und SiO_2 für die verschiedenen Mischungsverhältnisse.

Raumgruppen nicht unterscheiden. Die von Ksanda und Barth angeführten piezoelektrischen Beobachtungen sprechen für C_{2h}^6 . Die Anordnung der Atome in den einzelnen Schichtpaketen würde sich dann etwas ändern. Die chemische Bruttoformel eines Schichtpakets würde jedoch erhalten bleiben.

Auf Grund der kristallstrukturellen Beziehungen wird man also annehmen müssen, daß das Wasser im Kaolinit in ähnlicher Bindung vorliegt, wie im Metahalloysit. Die oben angeführten Abbauprobversuche bestätigen diese Vermutung.

c) Montmorillonit.

Nach den vorläufigen kristallstrukturellen Untersuchungen von U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm [8] setzt sich ein Schichtpaket des Montmorillonits zusammen aus 2 Silizium-Sauerstoff-Schichten mit Si in tetraedrischer Umgebung, zwischen denen sich eine Aluminium-Sauerstoff-Hydroxyl-Schicht mit Al in oktaedrischer Umgebung befindet. Die Formeleinheit dieses Schichtpakets wäre dann $(OH)_4Al_4Si_8O_{20}$. Die Entfernung zweier solcher Schichtpakete in Richtung der c-Achse würde 8,6 Å betragen. In diesem ungewöhnlich großen Zwischenraum sollen sich die restlichen mH_2O befinden, die beliebig herausgenommen und wieder hineingesteckt werden können. Bei diesem Quellvorgang ändert sich die Entfernung der Schichtpakete und damit der Netzebenenabstand d_{001} . Diese Änderung der Netzebenenabstände haben U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm [8] erstmalig untersucht. Eine Nachprüfung erfolgte neuerdings durch G. Nagelschmidt [22]. Eine Verringerung der Netzebenenabstände d_{001} entspricht einer Verdichtung des Gitters in Richtung der c-Achse. Der von Nagelschmidt beobachtete Knick in der Kurve der d_{001} -Werte bei ca. 100° müßte sich demnach auch in der Lichtbrechung besonders bemerkbar machen. Bei den von mir durchgeführten Abbauprobversuchen ist weder in der Lichtbrechung noch im Gewichtsverlust ein Anzeichen dafür vorhanden. Auch die Abbauprobversuche von G. Cal-sow [4] geben keinen Hinweis dafür¹⁾. Bis 200° wird eine kontinuierliche Wasserabgabe verbunden mit kontinuierlicher Zunahme der Lichtbrechung beobachtet. Zwischen 200 und 400° tritt sowohl im Gewichtsverlust wie in der Lichtbrechung eine nur verhältnismäßig geringe Änderung ein. Da die chemische Zusammensetzung der Schichtpakete derjenigen beim Pyrophyllit entspricht, so müßte man erwarten, daß zwischen 200 und 400° sich das Gitter des Montmorillo-

¹⁾ Vielleicht kommt der von G. Nagelschmidt beobachtete Effekt von dem Bindemittel, mit dem er seine Präparate für die Röntgenaufnahme angerührt hat. Das Bindemittel tritt vermutlich an Stelle von Wasser in die Elementarzelle ein und kann dann gewisse Veränderungen hervorrufen. (Vgl. hierzu Carl W. Correns und M. Mehmel, Z. f. Krist. (A) 94 (1936) 337—348).

nits demjenigen des Pyrophyllits weitgehend nähert. In der Lichtbrechung wird tatsächlich eine solche Annäherung an den Pyrophyllit beobachtet (vgl. Tab. 3 c). Im Röntgendiagramm sind jedoch merkliche Unterschiede vorhanden.

Tabelle 5.
Analysen von Montmorillonit.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
a) Gewichtsprozente.							
SiO ₂	50,06	48,60	49,21	48,94	47,90	51,20	48,24
Al ₂ O ₃	21,32	20,03	22,61	24,17	27,10	22,14	22,32
Fe ₂ O ₃	0,22	1,25	0,43	1,44	1,20	—	0,36
FeO	Spur	—	—	—	—	—	—
MgO	4,42	5,24	2,13	2,18	—	3,72	6,64
CaO	1,26	1,72	1,95	1,00	—	3,53	2,04
MnO	0,13	—	—	—	—	0,18	—
Na ₂ O	0,33	—	0,45	—	(0,8)	} 0,56	—
K ₂ O	0,19	—	Spur	—	—		—
TiO ₂	Spur	—	—	—	—	—	—
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	1,42	—
H ₂ O	21,62	21,52	23,71	21,96	23,00	17,08	20,84
Summe	99,55	98,36	100,49	99,69	99,20	99,83	100,44
b) Molekularzahlen.							
SiO ₂	8335	8092	8194	8149	7975	8525	8032
Al ₂ O ₃	2091	1965	2218	2371	2658	2172	2190
Fe ₂ O ₃	14	78	27	90	75	—	23
MgO	1096	1300	528	541	—	923	1647
CaO	225	307	348	178	—	630	364
MnO	18	—	—	—	—	25	—
Na ₂ O	53	—	73	—	(129)	} 91	—
K ₂ O	20	—	—	—	—		—
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	100	—
H ₂ O	12001	11945	13161	12189	12767	9481	11568

I: Montmorillonit, Pala, Californien; analys. F. G. Fairchild in St. B. Hendricks und W. Fry [18].

II: Montmorillonit, Montmorillon; analys. Shannon in Roß und Shannon [24].

III: Montmorillonit; Unterrupsroth, Rhön; analys. F. Heide [11].

IV: Montmorillonit Montmorillon; analys. G. Calsow [4].

V: Montmorillonit, Cornwall; analys. J. G. Collins [25].

VI: Montmorillonit, Branchville (Connect.); analys. H. L. Wells [26].

VII: Montmorillonit, Embudo, New Mexiko; analys. Shannon in Roß und Shannon [24].

Nach den kristallstrukturellen Untersuchungen von U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm würde man dem Montmorillonit die chemische Formel $(\text{OH})_4\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ geben können. Die che-

mische Analyse zeigt jedoch in den meisten Fällen erhebliche Mengen MgO und CaO an (vgl. Tab. 5), deren Unterbringung im Gitter noch Schwierigkeiten verursacht. Verschiedene Autoren nehmen an, daß alles Mg, Ca, K und Na adsorptiv gebunden ist. Dies ist jedoch nach den gefundenen Mengen etwas unwahrscheinlich. Andere nehmen einen isomorphen Ersatz von Al durch Mg und Ca an. Nach J. de Lapparant [23] baut sich das Gitter des Montmorillonits auf aus pyrophyllitähnlichen Schichtpaketen, die den von Hofmann, Endell und Wilm angegebenen entsprechen. Zwischen diesen ist eine zweite Art von Schichtpaketen eingelagert, die bruzitähnlich gebaut sind und die vorwiegend Mg enthalten. Der Gehalt an MgO und CaO ist jedoch in den einzelnen Analysen so verschieden, daß man außerdem mit einem Ersatz von Al_2 durch $MgSi$ rechnen muß, wie dies J. de Lapparant tut, oder man annehmen muß, daß ein Teil der Mg- und Ca-Ionen in einer bisher noch ungeklärten Art zwischen den einzelnen Schichten vorhanden ist. J. W. Gruner [14] nimmt noch eine isomorphe Mischbarkeit mit Nontronit an. Dies erscheint zunächst ganz plausibel, bedarf aber noch einer eingehenden Nachprüfung.

Der Montmorillonit zeigt also in fast allen Beobachtungen erhebliche Abweichungen von dem Verhalten der beiden anderen Tonminerale Kaolinit und Halloysit. Seine Stellung im Rahmen dieser Mineralgruppe ist somit noch nicht restlos geklärt. Die verschiedenen Ansichten gehen noch weit auseinander und es bedarf noch weiterer eingehender Untersuchungen. Die Beobachtungen beim Wasserabbau stehen noch am besten im Einklang mit der gittermäßigen Auffassung von J. de Lapparant. Bis zu 200° würde danach das zwischen den einzelnen Schichtpaketen eingelagerte Wasser kontinuierlich aus dem Gitter austreten. Zwischen 200 und 400° würde das bruzitähnliche Schichtpaket sein Wasser verlieren. Dies geht noch mehr oder weniger kontinuierlich vor sich, da das Wasser zunächst in die vorhandenen Zwischenräume eintritt. Zwischen 400 und 450° geht schließlich das Wasser aus dem pyrophyllit-ähnlichen Schichtpaket heraus.

V. Zusammenfassung.

Unter gleichzeitiger Beobachtung der Lichtbrechung werden Entwässerungsversuche an den drei Tonmineralen Halloysit, Kaolinit und Montmorillonit durchgeführt. Hierbei zeigt sich, daß

1. der Halloysit bei 0 mm Wasserdampfdruck zwei Moleküle H_2O verliert. Es bildet sich dabei ein neues Gitter (Metahalloysit), das demjenigen des Kaolinit sehr ähnlich ist. In der chemischen Bruttoformel stimmen beide überein. Der Rest des Wassers wird daher bei der gleichen Temperatur wie beim Kaolinit abgegeben. Der zu niedrig ge-

fundene Wassergehalt der meisten natürlichen Halloysite erklärt sich aus der Tatsache, daß eine teilweise Umwandlung in Metahalloysit stattgefunden hat.

2. der Kaolinit gibt sein Wasser zwischen 400 und 450° sprunghaft ab. In gleicher Weise ändert sich die Lichtbrechung. Die Größe der Lichtbrechung ist jedoch verschieden von der des Metahalloysits.

3. der Montmorillonit verliert den Hauptteil seines Wassers bis ca. 200° kontinuierlich. Dabei tritt gleichzeitig eine Gitterschrumpfung in Richtung der c-Achse auf. Zwischen 200 und 400° wird weniger Wasser abgegeben. Es handelt sich in diesem Intervall vermutlich um den Abbau des Wassers aus einem bestimmten, für den Montmorillonit charakteristischen, bruzitähnlichen Schichtpaket. Zwischen 400 und 450° tritt der Rest des Wassers der wahrscheinlich zu dem pyrophyllitähnlichen Schichtpaket gehört, aus dem Gitter aus.

Die vorliegenden Untersuchungen, die einen kleinen Beitrag zu dem großen Problem der Tonminerale liefern mögen, wurden im Zusammenhang von der von Carl W. Correns durchgeführten Bearbeitung der Sedimente des Atlantischen Ozeans in Angriff genommen. Für die aus zahlreichen Diskussionen erwachsenen Anregungen sei an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Carl W. Correns bestens gedankt.

Literaturverzeichnis.

1. F. Rinne, Z. f. Krist. 60, 55, 1924 und 61, 116, 1925. — 2. K. Spangenberg, Z. angew. Chemie 39, 669, 1926. — Derselbe, Zbl. f. Min. 1926, 417—420. — Derselbe, Keramische Rundschau 1927, 3—32 und 65—70. — 3. I. Rhode, Keramische Rundschau 1927, 33—64. — 4. G. Calsow, Chem. d. Erde 2, 443, 1926. — 5. Carl W. Correns, Wissenschaftl. Ergebnisse der Deutschen Atlantischen Expedition 1925—1927, Bd. III, De Gruyter, Berlin und Leipzig 1935 und 1936. — Derselbe, Die Naturwissenschaften 24, 117—124, 1936. — Carl W. Correns und W. Schott, Kolloid-Z. 65, 196—203, 1933. — Carl W. Correns und M. Mehmel, Z. Krist. (A) 94 (1936) 337—348. — Carl W. Correns und F. K. Schlünz, Ernährung der Pflanze, im Druck. — V. Leinz in Carl W. Correns, Wissensch. Ergebnisse der Deutschen Atlant. Expedition loc. cit. — F. K. Schlünz, Chem. d. Erde 8, 167—185, 1933; 504—506, 1933; 10, 116 bis 125, 1935. — O. E. Radczewski, Diss. Rostock 1935. — 6. O. Koerner, H. Pukall und H. Salmang, Z. anorg. Chemie 225, 69—72, 1935. — 7. E. S. Larsen und E. T. Wherry Journ. of the Washingt. Acad. 7, 178, 1917. — U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm, Z. angew. Chemie 147, 539—547, 1934. — Dieselben, Z. f. Krist. (A) 86, 340—348, 1933. — A. Jacob, U. Hofmann, H. Loofmann und E. Maegdefrau, Beihefte z. d. Z. des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 21, 11—19, 1935. — 9. M. Mehmel, Z. f. Krist. (A) 90, 35—43, 1935. — 10. E. F. Glocker, Journ. f. prakt. Chemie 1837, 173 bis 182. — 11. F. Heide, Chemie d. Erde 3, 91—97, 1927. — 12. C. S. Ross und P. F. Kerr, Kaol. min. U. S. Geol. Survey, Prof. Pap. 165, E. 151, 1931. —

- Dieselben, Amer. Min. 15, 153, 1930. — 13. L. Pauling, Proc. nat. Acad. Soc. USA. 16, 578, 1930. — 14. J. W. Gruner, Z. f. Krist. (A) 83, 75—88, 1932. — Derselbe, Amer. Min. 20, 475—483, 1935. — 15. C. J. Ksanda und Tom. F. W. Barth, Amer. Min. 20, 631—637, 1935. — 16. W. Noll, N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd. 70, Abt. A, 65—115, 1935. — Derselbe, Chem. d. Erde 10, 129—154, 1935. — 17. J. Holzner, Chem. d. Erde 9, 464—485, 1935. — 18. St. B. Hendricks und W. Fry, Soil Science 29, 457—479, 1930. — 19. R. Helmacker, Tschem. Mitt. 2, 236, 1880. — 20. F. W. Clarke, Bull. Geol. Surv. U. S. 419, 296, 1910. — F. W. Clarke und J. M. Chataud, Z. f. Krist. 10, 317, 1885. — 21. G. P. Merrill, Repl. U. S. Nat. Mus. 1899, 155 und Z. f. Krist. 36, 73, 1902. — 22. G. Nagelschmidt, Z. f. Krist. (A) 87, 120—145, 1934; (A) 93, 481—487, 1936. — 23. J. de Lapparant, Comt. rend. 201, 527, 1935. — 24. Ross und Shannon, Journ. Amer. Ceramic Soc. 9, 77—96, 1926. — 25. J. G. Collins, Min. Mag. 2, 92, 1878. — 26. H. W. Wells, Amer. Journ. 20, 283, 1880.

Mineralogische Beschreibung eines mecklenburgischen Bodenprofils.

Von Wolf von Engelhardt, Rostock.

Mit 10 Abbildungen im Text.

Die vorliegende Untersuchung wurde unternommen im Anschluß an die mineralogische Bearbeitung dreier mecklenburgischer Ackerböden durch Correns und Schlünz [1]. Diese Arbeit hatte gezeigt, daß die für die Untersuchung der Sedimente des atlantischen Ozeans [2] im mineralogischen Institut der Universität Rostock ausgearbeiteten Methoden mit Erfolg zur Untersuchung von Böden Anwendung finden konnten. Mit diesen Methoden war es möglich gewesen, die Korngrößenverteilung der Böden, ihren Mineralinhalt und insbesondere die Verteilung der verschiedenen Mineralkomponenten auf die Korngrößenklassen festzustellen. Durch diese Untersuchungen wird zwar nur der eine Teil des Komplexes „Boden“, nämlich die Summe der anorganischen Komponenten fast in ihrer Gesamtheit erfaßt. Trotzdem zeigten sich bemerkenswerte Zusammenhänge zwischen dem Mineralaufbau des Bodens und einigen landwirtschaftlich-praktisch wichtigen Bodeneigenschaften. So wurde gezeigt, daß der mineralogischen Beschreibung eines Bodens ein Wert für die Erkenntnis des Bodens und seiner Eigenschaften zukommt. — Die vorliegende Untersuchung bestätigt die Ergebnisse von Correns und Schlünz und verhilft ihnen so zu breiterer Geltung. Im übrigen läßt die Ausdehnung der Untersuchung auf ein Profil mit 4 Horizonten einige neue Beobachtungen zu.

Untersucht wurde ein Bodenprofil, das einem Acker der Gemarkung Bobzin bei Hagenow in Mecklenburg durch Herrn Prof. Wöhlbier von der landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Rostock entnommen wurde. Ich erhielt die Proben durch Herrn Prof. Wöhlbier. Hierfür, sowie für die Mitteilung der durch die Versuchsstation an den Proben festgestellten Werte des pflanzenlöslichen Kalis nach Neubauer und des S-Wertes nach Vageler danke ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. Wöhlbier sehr herzlich. Durch Herrn Prof. Dr. K. v. Bülow, Leiter der geologischen Landesanstalt in Rostock habe

ich Gelegenheit gehabt das Profil im Gelände zu sehen. Ich danke Herrn Prof. v. Bülow auch an dieser Stelle hierfür, sowie für seinen Rat bei der Beschreibung des Profils.

Bobzin liegt nordwestlich von Hagenow im Gebiet der großen sandigen Ebene, die sich südwärts der älteren baltischen Endmoräne dem Elbtal zu erstreckt. Der herrschende Bodentyp ist in diesem Gebiet der rostfarbene Boden mit Übergängen zum braunen Waldboden. Das untersuchte Profil wurde einem Acker in nahezu ebener Lage entnommen. Unweit findet sich eine Tonlage, die in Richtung auf den Entnahmepunkt auskeilt. Die bei der Korngrößenanalyse festgestellte, etwas tonigere Schicht in 60—80 cm Tiefe dürfte den letzten Ausläufer des Tones darstellen. Der Boden stellt im Typ einen braunen bis rostfarbenen Boden auf Sand dar. Der Sand ist gleichmäßig gekörnt; größere Steine und sonstige Unregelmäßigkeiten fehlen. Auffallend ist im Profil das völlige Fehlen scharfer Grenzen. So reicht die braune Humusfarbe der Krume gleichmäßig und tief in den Boden hinein. Dies weist darauf hin, daß man es mit einem Ackerboden von guter, alter Kultur zu tun hat.

Die Krume (A, 0 bis ca. 35 cm) wird gebildet von schwach bindigem, humosem Sand, der sehr gleichmäßig braun gefärbt ist. Sie enthält keine merkbare Pflugsohle.

In allmählichem Übergang folgt eine Zone, die sich in der Färbung kaum von der Krume abhebt (B₁, von ca. 35 bis ca. 60 cm). Einige schwach erkennbare hellere und dunkelbraune Flecken weisen auf beginnende Auswaschung hin.

Darunter folgt wieder in allmählichem Übergang ein Horizont (B₂, von ca. 50 bis ca. 80 cm), in dem die Flecken zahlreicher und intensiver werden. Man findet dort Flecken von der sehr hellen Farbe des darunterfolgenden Sandes im braunen Sand der darüberliegenden Zonen. Dieser Horizont macht den Eindruck, als ob hier Wasser von besonderem Einfluß wäre. Merkbare Verdichtungserscheinungen fehlen völlig und die Flecken sind die einzigen sichtbaren Zeugen des stattfindenden Stofftransportes.

Darunter liegt sehr heller, gelblich-weißer Sand (C, von ca. 80 cm an). Der braune Sand der oberen Horizonte ragt in einzelnen Zapfen und Flecken in ihn hinein, so daß keine geschlossene horizontale Grenzlinie zustande kommt. Gleichwohl handelt es sich hier um die einzige deutliche Grenze des ganzen Bodenprofils. Statt des braunen, humosen Sandes der oberen Zonen sieht man hier weißen, humusfreien Sand ohne Flecken, von unverwittertem Aussehen. Nur einige Roststellen in ihm zeigen an, daß auch hier gewisse Stoffumsetzungen stattfinden mögen. Dieser Sand des Untergrundes ist deutlich gröber als das Material des oberen Profils.

Von diesen beschriebenen vier Profilhorizonten kam je eine Durchschnittsprobe zur Untersuchung. Die Horizonte werden im folgenden mit den Buchstaben A, B₁, B₂ und C benannt.

Die Bodenproben wurden durch

Schlämmen im Atterbergzylinder in Korngrößenfraktionen zerlegt. Vorher wurden sie in 0,01 n Ammoniaklösung mit einem Pinsel aufbereitet und 24 Stunden in derselben Lösung geschüttelt. Durch Sieben waren die Proben von den Fraktionen $> 1000 \mu$ und $1000-100 \mu$ befreit worden¹⁾. Von diesen wurde nur die Fraktion 1000 bis 100μ mikroskopisch untersucht. Ge-

schlämmt wurde also nur der Anteil der Bodenproben, dessen Korngröße unter 100μ lag. Zum Schlämmen wurde ebenfalls 0,01 n Ammoniaklösung verwendet. Die aus dem Atterbergzylinder abgezogenen Suspensionen

wurden durch Kollodiumultrafilter nach W. Ostwald, zitiert bei F. V. v. Hahn [3] filtriert, deren Porenradius etwa $0,01 \mu$ beträgt. Die auf den Filtern zurückbleibenden Schlämffractionen wurden dann bei 105^0 konstant getrocknet und gewogen. Es wurden folgende Korngrößenklassen erhalten: $< 1 \mu$, $1-3,16 \mu$, $3,16-10 \mu$, $10-31,6 \mu$,

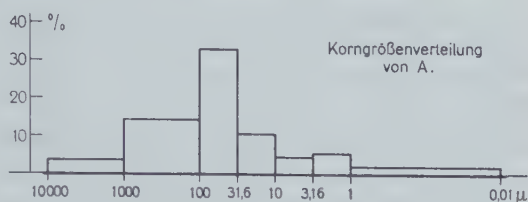


Abb. 1. Korngrößenverteilung von A.

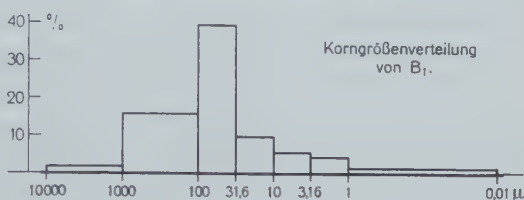


Abb. 2. Korngrößenverteilung von B₁.

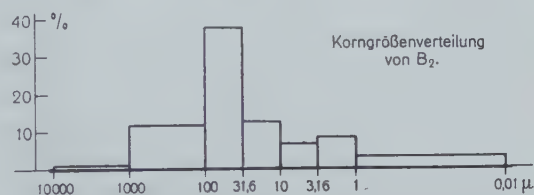


Abb. 3. Korngrößenverteilung von B₂.

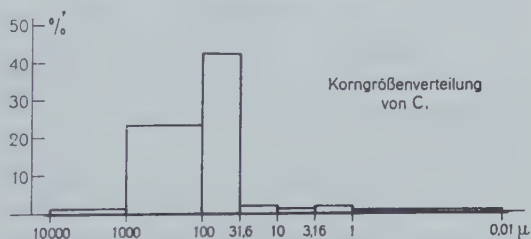


Abb. 4. Korngrößenverteilung von C.

¹⁾ Alle Korngrößenangaben in dieser Arbeit beziehen sich auf Radien.

31,6—100 μ . Die Ergebnisse der Schlämmanalysen sind in der Tabelle 1 und in den Abb. 1—4 dargestellt. In den Diagrammen ist der Flächeninhalt des über einer Korngrößengruppe befindlichen Rechtecks ein Maß für den Prozentgehalt des Bodens an dieser Fraktion. Der Maßstab der Korngrößen auf den Diagrammen ist der dekadisch logarithmische. Diesem Maßstab, nach Vorschlag von Correns [4], ist auch die Einteilung der Korngrößeklassen angepaßt, denn der Logarithmus von 3,16 beträgt gerade 0,5. Diese hier und bei anderen Untersuchungen des Rostocker Mineralogischen Institutes angewandte Einteilung der Korngrößeklassen ist also eine streng dekadisch logarithmische Skala, die die Aufstellung flächentreuer Verteilungsdiagramme ermöglicht.

Tabelle 1.
Korngrößenverteilung im Bodenprofil von Bobzin.

	> 1000 μ	1000 bis 100 μ	100 bis 31,6 μ	31,6 bis 10 μ	10 bis 3,16 μ	3,16 bis 1 μ	< 1 μ
A . . .	6,3	28,7	33,0	10,7	4,7	5,7	8,9
B ₁ . .	3,0	31,8	39,4	9,7	5,3	4,1	5,6
B ₂ . .	1,8	22,8	37,8	12,1	6,2	7,0	12,5
C . . .	2,7	46,8	42,6	1,8	1,1	1,5	3,0

Zu den Diagrammen ist noch zu bemerken, daß die untere Grenze der kleinsten Fraktionen entsprechend der oben erwähnten Porenweite der Ultrafilter zu 0,01 μ gesetzt wurde.

Die so gewonnenen Schlämfrac­tionen wurden dann auf ihren Mineralinhalt untersucht. Bei den Fraktionen > 1 μ gelang dies noch nach den üblichen mineralogischen Methoden unter dem Polarisationsmikroskop. Die Fraktion < 1 μ , die Tonfraktion, wurde röntgenographisch analysiert.

Die mikroskopisch zugänglichen Fraktionen wurden gewöhnlich im Kanadabalsampräparat untersucht. Gelegentlich kamen Lösungen mit anderen Brechungsindizes zur Anwendung. So vor allem in der Fraktion 1—3,16 μ , bei der ein Brechungsindex von 1,56 angewandt wurde, um den Kaolin von den Glimmern zu trennen. Die Mineralkörner wurden nach den üblichen kristalloptischen Methoden bestimmt und ausgezählt. Von den Fraktionen bis hinunter zum Radius 3,16 μ wurden von jeder Fraktion in mehreren Präparaten je 400 Körner ausgezählt. Von der feinsten Fraktion 3,16—1 μ wurden wegen der größeren Fehlerquellen je 800 Körner gezählt.

In der Tonfraktion wurden die Minerale röntgenographisch bestimmt und ihre Menge geschätzt. Für Böden haben Hendricks und

Fry [5] als erste diese Methode angewandt. Im Rostocker Mineralogischen Institut sind nach Voruntersuchungen [6, 7, 8] vor allem eine große Zahl von rezenten Sedimenten des Atlantischen Ozeans auf diese Weise untersucht worden [2], ebenso eine Anzahl Tone [9] und drei Ackerböden [1]. Die Methode ist im Prinzip sehr einfach: es wird eine Debye-Scherrer-Aufnahme der Tonfraktion gemacht und das erhaltene Röntgenspektrum mit den Spektren reiner Minerale verglichen. Die Lage der Interferenzlinien gibt ein qualitatives Bild der vorhandenen Minerale, ihre Intensität läßt eine Abschätzung der Mengenverhältnisse zu. Leider sind diese Abschätzungen nicht sehr genau und es gelingt lediglich eine Einstufung in Intervalle wie 10 bis 30 %, 30—50 %, > 50 % usw. In der Praxis ergeben sich einige Schwierigkeiten, auf die hier nicht näher eingegangen sei. Einzelnes bezüglich der Methode findet man in der oben zitierten Literatur, vor allem in [2].

Bevor auf die Ergebnisse der Auszählungen unter dem Mikroskop und der röntgenographisch gewonnenen Daten näher eingegangen wird, seien die beobachteten Minerale kurz besprochen.

Der Quarz ist das bei weitem vorherrschende Mineral des Profils. Nur in den gröberen Fraktionen tritt er in gerundeten Körnern auf, in den kleineren Fraktionen finden sich nur noch eckige Splitter. Der Quarz ist meist klar und durchsichtig, seltener mit bräunlichem oder schwärzlichem Überzug bedeckt. Zwischen gekreuzten Nicols löschen die Quarzkörner meist einheitlich, selten undulös aus. Einschlüsse sind sehr häufig. Fast nie fehlen eingeschlossene Bläschen, die sich zu parallelen Zeilen und Scharen aneinanderschließen. Sehr häufig sind Einlagerungen schwarz erscheinender Nadeln (wohl Rutil). Ferner wurden noch verschiedene Einschlüsse, so z. B. von Glimmer, grüner Hornblende u. a. gefunden. Nicht selten finden sich am Quarz, besonders in den kleineren Fraktionen, Anlagerungen von farblosen Schüppchen von hoher Lichtbrechung, die eine starke Doppelbrechung zeigen, wenn die Blättchenebene in der Blickrichtung liegt. Es handelt sich wohl um Serizit.

Der Feldspat wurde bei der Auszählung in drei Gruppen eingeteilt, die hier auch gesondert besprochen werden mögen.

Unter der Gruppe Alkalifeldspat wurde aller Feldspat mit einem Brechungsindex $< 1,54$ zusammengefaßt. Es wurden also alle Kali- und Natronfeldspäte und die kalkärmsten Plagioklase (bis etwa 15 % Anorthitgehalt) zusammengezählt. In dieser Gruppe der Alkalifeldspäte wurden beobachtet: Orthoklas, Mikrolin mit charakteristischer Gitterlamellierung, Albit und Oligoklasalbit. Die beiden letzteren oft mit Zwillingslamellen nach dem Albitgesetz. Häufig

finden sich perthitische Orthoklase mit meist spindelförmigen Einlagerungen von höherer Lichtbrechung.

Die Form der Feldspatkörner ist wie beim Quarz nur in den größeren Fraktionen gerundet. Nach kleineren Korngrößen hin wiegen splinterige Formen oder glatte Spaltstücke vor. In den Fraktionen $< 10 \mu$ finden sich oft Feldspatkörner von eigenartig „löcherigem“ und „zerfressenem“ Aussehen: sie sind meist länglich geformt, ihr Rand ist nicht glatt, sondern vielfach von rundlichen Einbuchtungen ganz unregelmäßig gestaltet. Man hat den Eindruck, als habe hier im Boden eine teilweise Lösung oder Anätzung stattgefunden, doch können natürlich die Feldspatkörner auch schon in einem früheren Stadium, z. B. in ihrem Muttergestein, aus irgendwelchen Gründen diese merkwürdigen Formen angenommen haben.

Von den Feldspäten mit einem Brechungsindex $> 1,54$ wurde nur Oligoklas gefunden. Er tritt in meist gut gerundeten Körnern in den größeren Korngrößenklassen auf. Sein Anorthitgehalt beträgt 15–20 %, maximal wurden 25 % Anorthit beobachtet. Meist war Verzwillingung nach dem Albitgesetz erkennbar.

Feldspäte, an denen starke und tiefgreifende Zersetzungserscheinungen beobachtet wurden, so daß eine eindeutige Bestimmung nicht möglich war, wurden unter der Gruppe Zersetzter Feldspat zusammengefaßt. Es wurden verschiedene Zersetzungsformen gefunden. Einen Überblick über die beobachteten Erscheinungen mag folgende Beschreibung der beiden Haupttypen geben:

1. Das gerundete Feldspatkorn ist von einem dichten, fast undurchsichtigen, rostbraunen bis bräunschwarzen Überzug bedeckt. Gelegentlich bedeckt dieser Überzug nicht das ganze Korn, so daß man besonders am Rande die Eigenschaften des zersetzten Feldspats beobachten kann: er zeigt niedrige, aggregatartige oder wolkige Doppelbrechung und einen „ausgefressen“ eingekerbten Rand. Es wurden auch Feldspatkörner beobachtet, die zu einer Hälfte noch ganz frisch, zur anderen aber der beschriebenen Umwandlung verfallen waren. Die frische Hälfte zeigt Spaltrisse, einheitliche Auslöschung, glatten Rand und ist ganz klar. Die zersetzte Hälfte ist z. T. von der beschriebenen rostbraunen Masse bedeckt; wo der zersetzte Feldspat frei von dieser ist, zeigt er einen löcherigen, unregelmäßig eingekerbten Rand, als löse er sich am Rande langsam auf. Die Doppelbrechung des zersetzten Feldspats ist niedriger als die der frischen Hälfte und undeutlich aggregatartig. Die Lichtbrechung der zersetzten Hälfte ist ebenfalls etwas niedriger als die der frischen.

2. Das ganze Korn ist zusammengesetzt aus kleinen verzahnt ineinandergreifenden Individuen, die verschieden auslöschen und niedrige Doppelbrechung zeigen. Der Rand des Kornes ist glatt. Die Gestalt

des Kornes oder erhalten gebliebene Spaltrisse zeigen an, daß das Korn ursprünglich Feldspat war.

Als besonders interessant mag noch ein zersetzter Perthit beschrieben werden. Solche Perthite wurden besonders in der Krume gefunden: Ein klarer, unersetzter, splitteriger Orthoklas enthält zahlreiche spindelförmige Einlagerungen eines höherbrechenden Feldspats. Der Feldspat der Spindeln ist offensichtlich von außen her stark angegriffen und teilweise herausgelöst worden: die als Hohlräume erscheinenden Spindeln sind z. T. von einer bräunlich-schmutzigen Masse mit aggregatartiger Doppelbrechung erfüllt. Andere, tiefer im Orthoklaskristall sitzende Spindeln sind unversehrt. Die völlige Frische des Orthoklases neben dem herausgelösten Albit oder Plagioklas erscheint sehr bemerkenswert und weist auf die größere Stabilität des Orthoklases den lösenden Einflüssen gegenüber hin.

Sämtliche Typen des zersetzten Feldspats haben eine Lichtbrechung $< 1,54$ und zeigen im konvergenten Licht keinerlei Achsenbild. Zum ersten Typ gehörige Körner wurden am meisten gefunden. Doch nehmen sie von der Krume nach der Tiefe hin ab. Im tiefsten Untergrund fehlen sie fast völlig. Hier ist vor allem der Typ 2 vertreten. Die besondere Art ihres Auftretens im Profil und auch ihr beschriebenes Aussehen macht es sehr wahrscheinlich, daß man es zum mindesten in dem Typ 1 mit Erscheinungsformen zu tun hat, die durch die Vorgänge der chemischen Verwitterung im Boden entstanden sind. Zersetzter Feldspat findet sich nur in den größten Korngrößenklassen, dies wird wohl auf seine geringe Stabilität zurückzuführen sein.

Von der Glimmergruppe wurden Biotit und Muskowit in dem Boden beobachtet. In den größeren Fraktionen ist der Biotit braun, zweiachsig negativ mit kleinem Achsenwinkel, seltener einachsig. Manchmal beobachtet man auf den Biotitblättchen schwarzbraune krustenartige Auflagerungen. Nach kleineren Korngrößen hin wird gebleichter Biotit häufiger, der schwach gefärbt oder ganz farblos ist, kein Achsenbild und niedrige Lichtbrechung aufweist. Der Muskowit ist in den größeren Fraktionen vom Biotit gut zu unterscheiden. In den Fraktionen kleinerer Korngröße kann man nicht mehr eindeutig zwischen Muskowit und gebleichtem Biotit entscheiden. Daher wurde bei der Auszählung der Gesamtglimmer ohne weitere Unterteilung zusammengefaßt.

In den kleinsten Korngrößenklassen findet sich ein Mineral mit den optischen Eigenschaften des Nontronits. Dieses Mineral ist röntgenographisch in den Tonfraktionen nachzuweisen durch Interferenzen, die denen des Montmorillonitgitters gleichen. Daß der Mikroskopisch gefundene Nontronit diese Interferenzen verursacht, konnte durch eine Röntgenaufnahme der Fraktion $1-3,16 \mu$ von C nach-

gewiesen werden. In dieser Fraktion ist mikroskopisch das Nontronit-ähnliche Mineral in großer Menge sichtbar und auf der Röntgenaufnahme findet man die Interferenzen des Montmorillonitgitters. Daß die Gitter von Montmorillonit und Nontronit sehr ähnliche Röntgeninterferenzen haben, geht aus einer Arbeit von Gruner [10] hervor.

Der Nontronit tritt in unregelmäßig rundlich geformten Blättchen von strohgelber bis bräunlicher Farbe auf. Die Oberfläche der Blättchen ist rau und körnig, mit kleinen dunkleren Pünktchen besetzt. Die Doppelbrechung ist besonders in den Fraktionen $> 3,16 \mu$ deutlich und stark: in der Fraktion $3,16-10 \mu$ zeigen die Blättchen gelbliche Töne der 1. Ordnung. In der Fraktion $1-3,16 \mu$ ist die Doppelbrechung weniger deutlich und es finden sich Blättchen, die so dünn sind, daß sie zwischen gekreuzten Nicols kaum noch aufhellen. Die Doppelbrechung ist aggregatartig: meist werden zugleich unregelmäßig geformte, streifen- oder faserähnliche Teilchen des Blättchens hell, die sich oft unter 90° kreuzen, manchmal auch rundlich begrenzte Flecken und Felder. Die Längsrichtung der einheitlichen Fasern ist stets $n'\gamma$. Viel stärker als in der Blättchenebene ist die Doppelbrechung senkrecht zu ihr. Die Lichtbrechung für Strahlen, die senkrecht zur Blättchenebene eintreten, wurde nicht ganz einheitlich gefunden. Sie schwankt etwas von Blättchen zu Blättchen. Stets liegt sie über Zimtöl ($n = 1,60$). In Gemischen von Zimtöl mit α -Monobromnaphthalin wurde gefunden, daß die Lichtbrechung der meisten Blättchen nahe um $1,61$ liegt. Wenige Blättchen zeigen noch höhere Lichtbrechung als $1,614$ und wenige liegen unter $1,607$.

In der Gruppe der hochlichtbrechenden Minerale wurde eine Reihe von Mineralen zusammengefaßt, die wegen ihrer geringen Menge nicht gesondert gezählt wurden. Am häufigsten sind unter ihnen eine grüne Hornblende und ein schwach grünlicher bis farbloser Augit. Die Hornblende tritt in meist länglichen Spaltstücken von starkem Pleochroismus auf. Die Auslöschungsschiefe $c \wedge n'\gamma$ (auf 110) liegt zwischen 15° und 20° . Der Augit kommt in eckigen Körnern teils sehr schwach grünlich bis ganz farblos vor. Er gehört zu den diopsidischen Augiten.

Ferner wurden noch folgende Minerale beobachtet: Granat (farblos bis schwach rötlich), rhombischer Pyroxen (farblos), Epidot (leicht grünlich), Zoisit, Turmalin (braungrün, pleochroitisch), Rutil (braun), Zirkon (farblos) und Olivin (farblos).

Unter der organischen Kieselsäure wurden alle aus Kieselsäure bestehenden Skelettreste von Organismen zusammengefaßt.

Der Hämatit wurde in kleinen Körnchen oder Schuppen von leuchtend roter Farbe beobachtet.

Das opake Erz, das in geringer Menge gefunden wurde, wurde nicht näher bestimmt.

In den kleinsten Korngrößenklassen fand sich etwas Kaolin in farblosen Blättchen, mit einer Lichtbrechung von ungefähr 1,54 und schwacher Doppelbrechung.

Der Chloritgruppe wurden rundliche Körner von etwa linsenförmiger Gestalt zugerechnet. Sie sind leuchtend grün, zeigen aggregatartige Doppelbrechung und bläulichgraue Interferenzfarben.

Nur ganz vereinzelt fand sich ein Karbonat der Kalkspatgruppe, in rundlich-unregelmäßigen Körnchen.

Tabelle 2.
Mineralverteilung in A.

	1000 bis 100 μ	100 bis 31,6 μ	31,6 bis 10 μ	10 bis 3,16 μ	3,16 bis 1 μ	< 1 μ
Quarz	87	83	74	65	39	10—30
Alkalifeldspat . .	8	12	17	16	6	?
Oligoklas	0,2	—	—	—	—	
zers. Feldspat . .	5	0,5	—	—	—	
Glimmer	—	0,2	2	5	15	10—30 ¹⁾
Nontronit	—	—	—	3	18	10—30
Hochlichtbr. . . .	0,2	4	5	7	10	
organ. SiO ₂	—	0,2	1	3	7	
Hämatit	—	—	0,5	0,5	0,7	
Opakes Erz	—	—	—	0,5	0,8	
Kaolin	—	—	—	—	4	?
unbestimmt . . .	—	0,2	0,5	—	—	

Tabelle 3.
Mineralverteilung in B₁.

	1000 bis 100 μ	100 bis 31,6 μ	31,6 bis 10 μ	10 bis 3,16 μ	3,16 bis 1 μ	< 1 μ
Quarz	89	79	73	48	34	30—50
Alkalifeldspat . .	7	13	18	14	4	?
Oligoklas	0,8	—	—	—	—	
zers. Feldspat . .	3	—	0,2	—	—	
Glimmer	—	—	2	13	20	30—50 ¹⁾
Nontronit	—	—	—	12	19	10—30
Hochlichtbr. . . .	—	5	5	6	11	
organ. SiO ₂	—	—	0,2	4	8	
Hämatit	—	—	—	2	1	
opakes Erz	—	0,6	0,9	0,7	—	
Kaolin	—	—	—	—	2	?
Chlorit	—	0,3	0,2	—	—	
Karbonat	—	—	—	—	0,3	
unbestimmt . . .	0,6	2	0,7	—	1	

1) Vorwiegend Biotit.

Tabelle 4.
Mineralverteilung in B₂.

	1000 bis 100 μ	100 bis 31,6 μ	31,6 bis 10 μ	10 bis 3,16 μ	3,16 bis 1 μ	< 1 μ
Quarz	90	84	64	50	37	30—50
Alkalifeldspat . . .	6	11	23	16	7	?
Oligoklas	0,2	—	—	—	—	
zers. Feldspat . . .	4	—	—	—	—	
Glimmer	—	—	3	11	18	10—30 ¹⁾
Nontronit	—	—	0,5	16	25	30—50
Hochlichtbr.	—	3	7	5	10	
organ. SiO ₂	—	—	0,5	1	1	
Hämatit	—	—	—	0,5	1	
opakes Erz	—	0,6	1	—	—	
Kaolin	—	—	—	—	—	?
Chlorit	—	0,9	0,5	—	—	
unbestimmt	—	0,6	0,5	0,8	1	

Tabelle 5.
Mineralverteilung in C.

	1000 bis 100 μ	100 bis 31,6 μ	31,6 bis 10 μ	10 bis 3,16 μ	3,16 bis 1 μ	< 1 μ
Quarz	84	77	63	44	26	10—30
Alkalifeldspat . . .	11	15	19	21	14	10—30
Oligoklas	2	0,3	—	—	—	
zers. Feldspat . . .	2	2	0,2	—	—	
Glimmer	—	0,9	6	11	19	10—30 ¹⁾
Nontronit	—	—	2	15	25	30—50
Hochlichtbr.	0,3	3	5	4	7	
organ. SiO ₂	—	—	—	—	5	
Hämatit	—	—	—	2	1	
opakes Erz	—	0,3	—	1	—	
Kaolin	—	—	—	1	2	?
Chlorit	—	1	1	0,2	—	
unbestimmt	1	0,3	4	1	1	

In den Tab. 2—5 sind die Ergebnisse der mikroskopischen Auszählung der Minerale, sowie die röntgenographischen Abschätzung der zusammengefaßt. In den Abb. 5—8 ist zur besseren Veranschaulichung die Verteilung der Hauptmineralgruppen auch noch graphisch dargestellt. Die gefundene Verteilung der Minerale auf die verschiedenen Fraktionen bestätigt in allen Einzelheiten die von Correns und Schlünz gefundene Verteilungsweise.

¹⁾ Vorwiegend Biotit.

Im einzelnen ist folgendes deutlich erkennbar: Der Quarz findet sich in höchster Konzentration in der größten Fraktion. Nach feineren Fraktionen hin nimmt er stetig ab. Der Glimmer zeigt das entgegengesetzte Verhalten: er fehlt in den größten Fraktionen, erscheint dann in den feineren und nimmt stetig und schnell nach den feinsten Fraktionen hin zu. Eine eigenartige Verteilungsweise ist für den Alkalifeldspat typisch: Einer anfänglichen Zunahme nach den feineren Korngrößen hin folgt von einer gewissen mittleren Korngröße ab eine starke Abnahme, so daß meist in der Tonfraktion röntgenographisch kein Feldspat mehr nachweisbar ist. In einer mittleren Korngrößenklasse

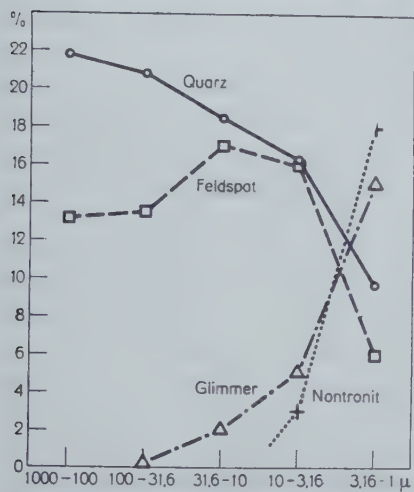


Abb. 5. Mineralverteilung in A. (Die %-Zahlen beziehen sich auf die Minerale außer Quarz. Für den Quarz sind sie mit 4 zu multiplizieren.)

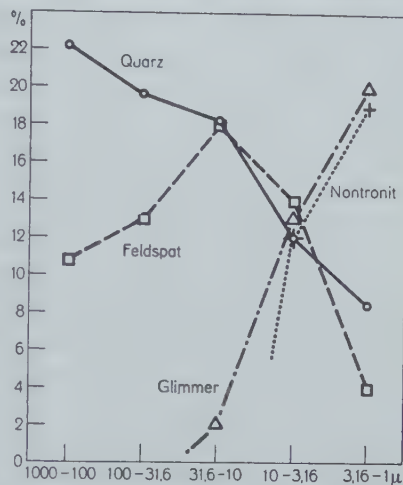


Abb. 6. Mineralverteilung in B₁. (Die %-Zahlen beziehen sich auf die Minerale außer Quarz. Für den Quarz sind sie mit 4 zu multiplizieren.)

findet sich immer ein Maximum des Feldspatgehaltes. Der Oligoklas hingegen findet sich nur in den größten Fraktionen und nimmt nach den feineren schnell ab. Ebenso kommt auch der zersetzte Feldspat nur in groben Korngrößenklassen vor und verschwindet nach kleinen Korngrößen hin schnell. Ähnlich wie der Glimmer verhält sich der Nontronit, er nimmt nach den kleinen Korngrößen schnell zu. Die hochlichtbrechenden Minerale zeigen eine allmähliche Zunahme nach feineren Fraktionen hin. Ähnlich nimmt auch die organische Kieselsäure nach kleineren Korngrößen hin zu.

Die besondere Verteilungsweise der einzelnen Minerale auf die Korngrößenklassen, wie sie in der Arbeit von Correns und Schlienz und hier beobachtet wurde, muß letzten Endes bedingt sein durch die geologische Vorgeschichte der Böden. Man wird in groben Zügen wohl sagen können, daß die Verteilung der Minerale in erster Linie ihre

Ursache haben muß in der Wirkung mechanischer und chemischer Verwitterung auf die Ausgangsgesteine und insbesondere in der spezifischen Resistenz der einzelnen Minerale diesen Kräften gegenüber. In zweiter Linie mag vielleicht die Neubildung von Mineralen im Boden eine Rolle spielen. Wenn wir auch über die Kräfte der Verwitterung und über die in ihrem Verlauf entstehenden Neubildungen kaum etwas Genaues wissen, ist es doch in gewissen bescheidenen Grenzen möglich, einiges über das Zustandekommen dieser typischen Mineralverteilung

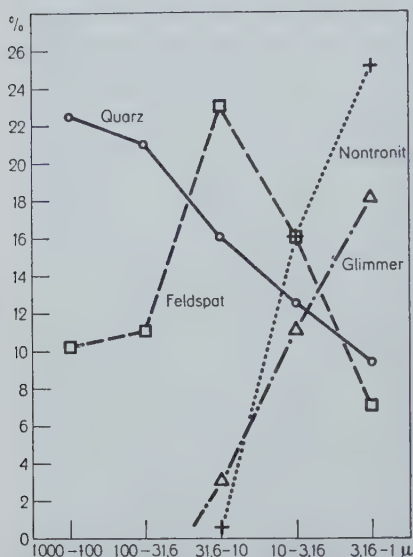


Abb. 7. Mineralverteilung in B₂. (Die %-Zahlen beziehen sich auf die Minerale außer Quarz. Für den Quarz sind sie mit 4 zu multiplizieren.)

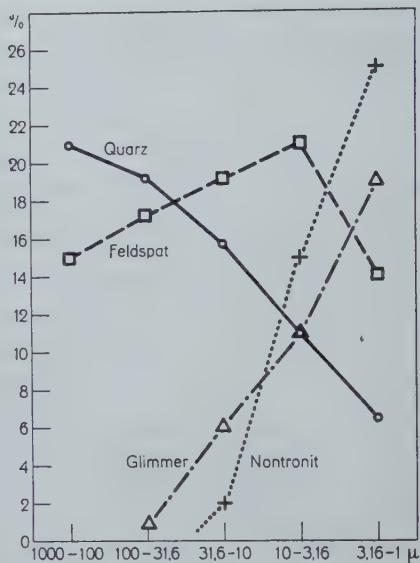


Abb. 8. Mineralverteilung in C. (Die %-Zahlen beziehen sich auf die Minerale außer Quarz. Für den Quarz sind sie mit 4 zu multiplizieren.)

zu sagen, was uns umgekehrt jene Kräfte in ihrem Wirken ein wenig besser erkennen läßt. Daß in den vier von Correns und Schlünz und von mir bearbeiteten Böden immer wieder im wesentlichen die gleiche Verteilung der Minerale gefunden wurde, läßt darauf schließen, daß man es hier mit Erscheinungen zu tun hat, die in größerem Umfang Geltung haben.

Die Abnahme des Quarzes nach kleinen Fraktionen hin wird man in Zusammenhang bringen dürfen mit dem Fehlen einer guten Spaltbarkeit bei diesem Mineral. So vermag der Quarz nicht so leicht wie Feldspat und Glimmer bei Einwirkung mechanischer Kräfte in kleine Körnchen oder Blättchen zu zerspringen und überläßt daher diesen Mineralen die kleinen Korngrößenklassen. Leider liegen vergleichende systematische Untersuchungen über die Mahlbarkeit von Quarz im Vergleich zu Feldspat und Glimmer meines Wissens noch nicht vor,

so daß diese Annahme über das Verhalten des Quarzes immerhin hypothetisch bleibt. Ganz anders ist die Verteilung von Feldspat und Glimmer. Das anfängliche Ansteigen der Feldspathäufigkeit von groben nach feineren Fraktionen hin läßt sich, wie gesagt, wohl am besten deuten durch die Fähigkeit des Feldspats leicht kleine und kleinste Spaltplättchen zu liefern, was der Quarz nicht vermag. So nimmt der Feldspat zunächst zu. Von einer gewissen mittleren Korngröße an beginnt aber dann der Abfall der Häufigkeitskurve des Feldspats, und Glimmer neben glimmerähnlichen Mineralen treten in immer mehr vorherrschender Weise auf. Schließlich finden sich in den feinsten Fraktionen fast nur noch Glimmer und glimmerähnliche Minerale. Denkt man an eine rein mechanische Ursache, so widerspricht diese Verteilung von Feldspat und Glimmer geradezu der, die wir nach unseren Erfahrungen über die mechanischen Eigenschaften dieser Minerale erwarten sollten. (Von den glimmerähnlichen Mineralen wie Kaolin, Montmorillonit und Nontronit sei hier abgesehen, da man über ihre Eigenschaften und ihre Bildung noch zu wenig weiß.) Jeder einfache Versuch in einer Achatschale Glimmer und Feldspat zu zerkleinern, zeigt nämlich, daß es viel leichter ist, feines Feldspatpulver zu erhalten als feines Glimmerpulver. Hierüber liegen auch quantitative Angaben vor. O. Tamm [11] stellte bei Versuchen zur Silikatverwitterung feinstes Pulver von Mikrolin und Muskowit her, dessen Korngrößenverteilung er bestimmte. Tamm erhielt diese Pulver derart, daß er in je einem kleinen Zylinder aus Quarzglas zerkleinerten Mikrolin und zerkleinerten Muskowit in Benzol rotieren ließ. Nach einigen Stunden Rotation hatte sich dann recht feines Pulver gebildet. Die Ergebnisse der Schlämmanalyse dieser Pulver seien hier wiedergegeben:

Mikroclin. 284 h Mahldauer	Muskowit. 288 h Mahldauer
> 6 μ 1 %	> 60 μ 23,8 %
6—2 μ 9 %	60—20 μ 16,7 %
2—1 μ 21 %	20—6 μ 17,5 %
< 1 μ 69 %	6—2 μ 12,7 %
	2—1 μ 4,8 %
	< 1 μ 26,8 %

Daß der Feldspat im Gegensatz zu Quarz und Glimmer bei mechanischer Beanspruchung besonders leicht allerfeinste Teilchen bildet, zeigen auch Versuche von A. Daubrée [12]. Er mahlte einen Granit in einer Sandsteintrommel und fand, daß der entstandene Sand nur aus Quarz und Glimmer bestand, während der Feldspat feinsten Schlamm bildete.

So ist es nicht denkbar, daß die Verteilung von Feldspat und Glimmer, wie sie in den Böden gefunden wurde, allein durch rein mechanische Ursachen begründet ist. Kein Mahlvorgang könnte eine

solche Verteilung hervorbringen. Der reine Mahlvorgang muß vielmehr dahin wirken, daß der Feldspat in feineren Korngrößen auftritt als der Glimmer. Zur Deutung der beobachteten abweichenden Verteilungsweise muß man die Wirkung der chemischen Verwitterung mit heranziehen und es stehen prinzipiell zwei Wege offen.

Einmal kann man annehmen, daß im Verlauf der Verwitterungsvorgänge Glimmer in feiner Blättchengröße neu gebildet wird, der dann die durch die mechanische Verwitterung erzeugte Mineralverteilung verändert. Doch ist eine solche Neubildung bisher nicht nachgewiesen. Die zweite Annahme geht dahin, daß die feinsten Feldspatteilchen bevorzugt der völligen Auflösung anheimfallen. Die Glimmerteilchen setzen hingegen der chemischen Verwitterung größere Widerstandskraft entgegen, so daß sie vollständig oder doch in wesentlichen Teilen ihres Gitters erhalten bleiben. Bereits bei der Beschreibung des Feldspats wurde bemerkt, daß gewisse Erscheinungen am frischen Feldspat in den feineren Fraktionen beginnende Auflösung oder Anätzung wahrscheinlich machen. Ebenfalls sah der zersetzte Feldspat so aus, als werde er vom Rande her langsam aufgelöst. Weiter sei darauf hingewiesen, daß nur im tiefsten Untergrund Feldspat einwandfrei in der Tonfraktion in größerer Menge gefunden wurde. In den höheren Profilteilen ist die auflösende Wirkung der chemischen Verwitterung wirksam, wie man aus dem reichlicheren Vorkommen des zersetzten Feldspates nahe der Krume schließen kann. Daher findet sich in diesem oberen Profilteil in der Tonfraktion nur noch Glimmer und kein Feldspat mehr. Eine weitere Erscheinung kann auch von der vorgeschlagenen Betrachtungsweise her ihre Erklärung finden. Es zeigt sich nämlich, daß die Lage jener mittleren Korngrößenklasse, in der der Feldspat sein Maximum erreicht, für ein Bodenprofil nicht festliegt. Im folgenden ist die Lage dieses Maximums für die von Correns und Schlünz und von mir untersuchten Böden angegeben:

Lübstorf	oben: 31,6—100 μ	unten: 10—31,6 μ
Puchow	oben: 10 —100 μ	unten: 10—31,6 μ
Dallendorf	oben: 10 —31,6 μ	unten: 3,16—10 μ
Bobzin A, B ₁ , B ₂ :	10 —31,6 μ	C: 3,16—10 μ

Es gilt also die Regel, daß das Maximum des Feldspates im tieferen Untergrund stets in einer kleineren Korngrößenklasse liegt als in der Krume. Diese Erscheinung scheint auch die Annahme gut zu bestätigen, daß die kleinsten Feldspatteilchen in der Krume stärker aufgelöst werden als im Untergrund. Der kalkhaltige Feldspat verfällt schneller der Auflösung als der Alkalifeldspat. Dies geht aus den beobachteten Verwitterungserscheinungen an Perthiten (siehe S. 23) sowie daraus hervor, daß der Oligoklas nur noch in den größten Korngrößenklassen erhalten geblieben ist und nach kleineren Fraktionen schnell

abnimmt. Daß die verschiedenen Typen des zersetzten Feldspats die gleiche Verteilung zeigen, scheint auf ihren Charakter als Zersetzungsprodukte hinzuweisen: Nur als ganz grobe Körner (d. h. mit einer kleinen relativen Oberfläche) können so instabile Gebilde erhalten bleiben.

Aus den Ergebnissen der Korngrößenanalyse und der Mineralanalyse der Korngrößenklassen läßt sich die gesamte Mineralsubstanz des Bodens erfassen. In der Tab. 6 sind diese Mineralgehalte der vier Profilstufen zusammengestellt. Dabei ist die nicht mineralogisch untersuchte Fraktion $> 1000 \mu$ weggelassen und die angegebenen Prozentgehalte beziehen sich auf den Teil der Profilstufen, dessen Korngröße unter 1000μ Radius liegt.

Tabelle 6.

Die Mineralsubstanz der vier Profilstufen ausgedrückt in % der Gesamtböden $< 1000 \mu$.

	A	B ₁	B ₂	C
Quarz	72—74	75—76	71—73	77
Feldspat	12	11	11	16
Glimmer	2—4	4—5	3—6	1—2
Nontronit	2—4	2—3	7—9	1—2
Hochlichtbr.	3	3	3	2
organ. SiO ₂	0,8	0,7	0,2	0,1
Hämatit	0,1	0,1	0,1	0,03
öpkates Erz	0,1	0,4	0,4	0,1
Kaolin	0,2	0,1	—	0,04
Chlorit	—	0,1	0,4	0,7

An Hand dieser Tabelle ergibt sich unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Korngrößenanalyse und des Mineralgehalts der einzelnen Fraktionen ein Bild der mineralogischen Eigenschaften des untersuchten Bodenprofils. Es ist interessant, daß die im Gelände am Profil gemachten Beobachtungen dies Bild zu bestätigen scheinen. So zeigen in Mineralzusammensetzung und Korngrößenverteilung die schwach lehmigen Sande A, B₁ und B₂ untereinander ein einigermaßen ähnliches Bild und unterscheiden sich vom ausgesprochenen Sande des tieferen Untergrundes. Dies wird sehr deutlich bei Betrachtung der Korngrößenverteilung über das Profil. Ferner ist der Gehalt an Feldspat in den drei oberen Profilstufen etwa gleich und geringer als in dem tiefsten Untergrund. Auch im Glimmergehalt unterscheiden sich die oberen Profilstufen untereinander weniger als vom tiefsten Untergrund.

Dieser vom oberen Profiltail mineralogisch abweichende Charakter des tieferen Untergrundes ist eine Bestätigung der im Gelände beob-

achteten scharfen Grenze zwischen dem oberen und dem unteren hellgelblichen Profilteil. Die größere Korngröße und die vom Hangenden verschiedene Mineralzusammensetzung lassen es recht ungewiß erscheinen, ob die oberen Profilhorizonte aus dem unteren Sand durch die bodenbildenden Prozesse hervorgingen, und es ist wahrscheinlich, daß schon primär verschiedenes Material vorlag. Abgesehen davon findet man den „unverwitterten“ Eindruck des unteren Sandes, den man im Gelände hat, bestätigt durch den hohen Gehalt an Oligoklas in den Fraktionen $> 31,6 \mu$. Zersetzter Feldspat findet sich hier in der größten Fraktion weniger als in denselben Fraktionen der höherliegenden Zonen. Daß er in C auch in kleineren Fraktionen vorkommt, ist wohl ein Hinweis darauf, daß die Verwitterung hier im tiefsten Untergrund nicht so intensiv ist wie im oberen Profilteil, so daß auch noch kleine Körner zersetzten Feldspats (trotz ihrer großen relativen Oberfläche) erhalten bleiben können. Weiter ist wichtig, daß nur im hellen Sand des Untergrundes in der Tonfraktion größere Mengen von Feldspat vorkommen. Auch dies ist neben der schon erwähnten Lage des Maximums für den Feldspatgehalt ein weiterer Hinweis auf die geringe Wirksamkeit der Verwitterungskräfte in diesem Profilteil.

Die auf C aufliegende Zone B_2 zeigt von den unter sich recht gleichartigen oberen Profilhorizonten noch die größten Abweichungen. So ist vor allem der hohe Nontronitgehalt und der größere Reichtum an kleineren Partikeln für diesen Profilteil kennzeichnend. Es wurde bereits bei der Besprechung des bodenkundlichen Befundes im Gelände dies in Zusammenhang gebracht mit dem Vorkommen einer Tonschicht in der Nähe der Profilentnahme, deren Auskeilen sich im Profil wahrscheinlich durch den lehmigen Charakter von B_2 bemerkbar macht. Anzeichen von deutlicher Verdichtung in dieser Profilstufe wurden im Gelände nicht beobachtet, so daß kein Grund vorhanden ist, den abweichenden Charakter von B_2 auf Einschwemmung und Verdichtung in diesem Bodenhorizont zurückzuführen. Diese Profilzone ist ausgezeichnet durch den besonderen Reichtum an Flecken. Ihr Aussehen macht den Eindruck, als ob Wasser hier eine besonders starke Rolle spielen könnte. Vielleicht ist die Tatsache, daß diese Zone mehr zersetzten Feldspat und weniger Oligoklas in der Fraktion 1000—100 μ enthält als der über ihr folgende Horizont B_1 auf die lösende Wirkung des Wassers zurückzuführen.

Die nach oben hin folgenden Zonen B_1 und A sind sich mineralisch recht ähnlich, was die Beobachtung im Gelände bestätigt. Die Krume enthält mehr feines Material, mehr zersetzten Feldspat und weniger Oligoklas als der darunterliegende Horizont. Dies weist wohl auf die stärkeren Kräfte der Verwitterung nahe der Oberfläche hin. Die Verwitterung scheint in der Krume am intensivsten vom ganzen

Profil zu sein, wenn man den Gehalt an Oligoklas und zersetztem Feldspat als Maßstab nimmt.

Die kieseligen Skelettreste der Diatomeen nehmen nach dem Untergrund zu ab. Dies steht wohl im Zusammenhang mit der nach der Tiefe abnehmenden Durchlüftung des Bodens und der Abnahme der Nährstoffe nach unten hin.

An den Bodenproben wurden durch die landwirtschaftliche Versuchsstation Rostock das pflanzenlösliche Kali nach Neubauer und der S-Wert nach Vageler bestimmt. Das pflanzenlösliche Kali wird in der Neubauer-Methode auf die Weise ermittelt, daß man auf den zu untersuchenden Boden Roggen sät, die jungen Pflänzchen erntet und ihre Asche auf Kali analysiert. Der Gehalt der Asche an K_2O vermindert um den Kaligehalt der Roggenkörner ist ein Maß für das

den Pflanzen im Boden zugängliche Kali. Es wird ausgedrückt in mg $K_2O/100$ g Boden. Bereits von Correns und Schlünz ist festgestellt worden, daß das pflanzenlösliche Kali in naher Beziehung steht zum Gehalt des Bodens an potentiellen Kalilieferanten von der Korngröße $< 3,16 \mu$. Als solche kommen in Frage Alkalifeldspat und Glimmer. Vom Profil Bobzin lag der Neubauer-Wert für die Krume vor und auch hier besteht dieselbe Beziehung zwischen potentiellen Kalilieferanten und pflanzenlöslichem Kali. Die Zahlen finden sich in der Tab. 7. Zur besseren Darstellung ist in nebenstehendem Diagramm (Abb. 9) die Abhängigkeit des Neubauer-Wertes vom Gehalt der Böden an Kalimineralen $< 3,16 \mu$ für die Krumen der von Correns

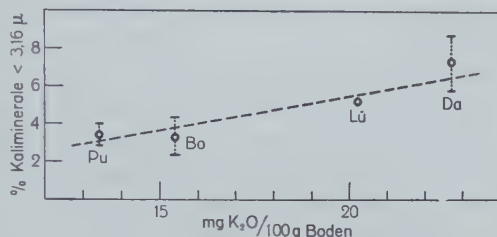


Abb. 9. Die Abhängigkeit der Neubauerwerte vom Gehalt der Böden an Kalimineralen $< 3,16 \mu$.

Pu = Puchow, oben Lü = Lübstorf, oben
Bo = Bobzin, A Da = Dallendorf, oben.

Tabelle 7.

Gehalt der Böden an Kalimineralen $< 3,16 \mu$ und Neubauer-Werte.

	Feldspat und Glimmer $< 3,16 \mu$ in % des Gesamtbodens	Neubauer-Werte (mg K_2O)
Bobzin, A.	2,3—4,3	15,4
Lübstorf, oben.	5,1	20,2
Puchow, oben.	2,9—4,0	13,4
Dallendorf, oben.	5,8—8,7	22,7

und Schlünz und von mir untersuchten Böden wiedergegeben. Die geschätzten Gehalte der röntgenographisch analysierten Fraktionen $< 1 \mu$ sind als Bereiche eingezeichnet. Eine lineare Abhängigkeit beider Größen erscheint also sehr wahrscheinlich.

Die Befähigung des Ackerbodens zum Basenaustausch wird für landwirtschaftliche Untersuchungen in Gestalt des S-Wertes nach Vageler gemessen. Der S-Wert wird im Prinzip folgendermaßen bestimmt: Man läßt eine Ammoniumchloridlösung bekannter Konzentration auf den Boden wirken. Nach der Einwirkung stellt man dann ein Defizit an Ammonium in der Lösung fest. Dieses Defizit an Milliäquivalenten Ammonium wird als ein Maß des stattgefundenen Austausches angesehen: Die austauschfähigen Kationen des Bodens sind gegen die äquivalente Menge Ammonium umgetauscht worden. Der S-Wert wird ausgedrückt in Milliäquivalenten pro 100 g Bodentrockensubstanz. Näheres über die Grundlagen und die praktische Ausführung der Bestimmungen von S findet man in dem Buch von Vageler [13].

Correns und Schlünz konnten zeigen, daß die durch den S-Wert gemessene Basenaustauschfähigkeit der von ihnen untersuchten Böden in Zusammenhang steht mit dem Gehalt der Böden an Montmorillonit. Böden mit viel Montmorillonit zeigten eine größere Austauschfähigkeit als solche mit wenig. Dies war eine Bestätigung der von Hofmann, Endell und Wilm [14], von Alten und Kurmies [15] und von Jakob, Hofmann, Loofmann und Mägdefrau [16] gemachten Beobachtungen, die zeigten, daß der Montmorillonit Eigenschaften des Basenaustausches aufweist.

Tabelle 8.
Gehalt der Profilhorizonte an Nontronit und ihre
Austauschfähigkeit.

	Nontronit in % des Gesamtbodens	S
A	2,1—4,1	2,3
B ₁ . . .	2,1—3,2	2,4
B ₂ . . .	6,7—9,2	5,0
C	1,5—2,0	1,4

Im Profil Bobzin kommt kein eigentlicher Montmorillonit vor. Das dem Montmorillonit nahestehende Nontronit-ähnliche Mineral spielt hier die Rolle des Montmorillonits und scheint der wesentliche Träger des Austausches zu sein. Dies zeigt die Tab. 8, in der die von der landwirtschaftlichen Versuchsstation ermittelten S-Werte mit den Nontronitgehalten zusammengestellt sind. Daß nicht etwa der Gehalt der Profilstreifen an Ton = Gehalt an Teilchen $< 1 \mu$, sondern ihr Gehalt an Nontronit die Austauscheigenschaften bedingt, geht besonders

gut daraus hervor, daß A trotz relativ hohem Tongehalt gemäß seinem geringen Nontronitgehalt einen niedrigen S-Wert besitzt.

Daß der Nontronit wie der Montmorillonit Austauschigenschaften hat, erscheint wegen der nahen Verwandtschaft der Gitter beider Minerale nicht unwahrscheinlich. Es sprechen dafür auch Beobachtungen, die J. Holzner [17] am Stilpnochloran, also einem Mineral der Nontronitgruppe, machte. Holzner fand, daß der Stilpnochloran bei Behandlung mit Clerici-Lösung Thallium aufnahm und Calcium abgab, wobei seine Lichtbrechung stark anstieg.

Um die Austauschigenschaften des Nontronits zu belegen, wurde der S-Wert eines Gemisches von Nontronit mit Quarzsand bestimmt. Es wurde ein Nontronit-Quarzgemenge von Pölzet bei Pfaffenreuth im Bayerischen Wald verwandt. Unter dem Mikroskop wurde der Nontronitgehalt dieses Gemenges mittels des Integrationstisches zu etwa 40 % bestimmt. Mit diesem Nontronit-Quarzgemenge und reinem Dörentruper Quarzsand (Rohsand, ungemahlen) wurde eine Mischung hergestellt, die 4 % Nontronit enthielt. An 100 g dieser Mischung wurde nach Vageler der S-Wert bestimmt. Er betrug 3,0. Weiter wurde der S-Wert des verwendeten reinen Dörentruper Sandes bestimmt und für 100 g der Wert 1,0 erhalten, während 11,15 g des Nontronit-Quarzgemenges von Pölzet (darin 4,5 g Nontronit) einen S-Wert von 2,1 aufwiesen.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß der S-Wert des Gemisches von Dörentruper Sand und Nontronit sich additiv zusammensetzt aus dem relativ hohen Ammoniumverbrauch des Nontronits und dem sehr geringen des Quarzsandes. Ferner zeigt die Abb. 10, in der die Abhängigkeit des S-Wertes vom Gehalt an Nontronit für die Profilstufen von Bobzin und die künstliche Mischung dargestellt sind, daß für die Bodenproben und die Quarzsand-Nontronitmischung offenbar die gleiche Beziehung zwischen S-Wert und Nontronitgehalt besteht.

Es scheint also wohl mit einiger Gewißheit bestätigt, daß im Boden Bobzin der Nontronit der wesentliche Träger derjenigen Bodeneigenschaften ist, die man mit dem S-Wert nach Vageler mißt.

Die Eigenschaften des Basenaustausches in der Ackererde wurden bisher den Bodenzeolithen, den gemengten Gelen und ähnlichen hypothetischen Körpern zugeschrieben. Für die Existenz dieser Gebilde

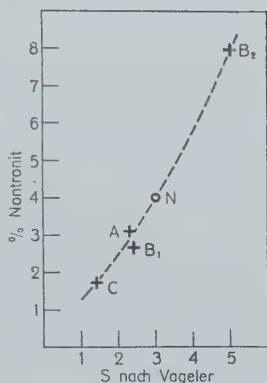


Abb. 10. Nontronit als Austauschträger. A, B₁, B₂, C = Profilstufen Bobzin, N = Mischung von Nontronit in Dörentruper Quarzsand.

im Boden haben sich weder in der Arbeit von Correns und Schlünz noch in der vorliegenden Untersuchung Anzeichen ergeben. Insbesondere scheint die Anwesenheit fester Stoffe in Gelform im Ackerboden in irgendwie wesentlicher Menge sehr unwahrscheinlich zu sein. Statt in diesen hypothetischen Substanzen wird man nun in den Mineralen der Montmorillonit-Nontronitgruppe die wichtigsten Träger des Basenaustausches im Boden sehen können¹⁾.

Zusammenfassung.

Es wird ein Ackerbodenprofil aus dem südlichen Mecklenburg bodenkundlich beschrieben. Vier Horizonte dieses Profils werden durch Schlämmen in Korngrößenklassen zerlegt und deren quantitativer Mineralbestand ermittelt.

Die besondere Verteilung der Minerale auf die Korngrößenklassen und die beobachteten Zersetzungserscheinungen an den Feldspäten lassen einige Schlüsse auf die Wirkungsweise der chemischen Verwitterung im Boden zu.

Korngrößenverteilung und Mineralsubstanz der vier Profilstufen bestätigen die bodenkundlichen Beobachtungen im Gelände.

Das pflanzenlösliche Kali nach Neubauer steht in Beziehung zum Gehalt an Kalimineralen $< 3,16 \mu$. Der wesentliche Träger des Basenaustausches dieses Ackerbodens ist ein Mineral der Nontronitgruppe. Dies erweist die Abhängigkeit des S-Wertes (Vageler) der vier Profilstufen vom Gehalt an diesem Mineral und die Bestimmung des S-Wertes eines Nontronits aus dem Bayerischen Wald.

Die Arbeit wurde ausgeführt im Mineralogisch-geologischen Institut der Universität Rostock. Ich danke Herrn Prof. Correns für

¹⁾ Anmerkung während der Korrektur:

In einer Arbeit von J. H. Helmers und R. Köhler (Die Bestimmung von Tonerde und Kieselsäuregehalt im Boden auf optischem Wege. Mitt. a. d. Labor. d. Preuß. Geol. Landesanstalt, Heft 21, 1935) wird ausgeführt: „Die ganze bisherige mikroskopische Bodenuntersuchung hat nur die Bestimmung noch unverwitterter oder erst angewitterter Mineralien im Boden erreicht. Dabei wurden natürlich auch Körper vorgefunden, die sich ihrer Natur nach als Gele erwiesen, ohne daß deren optische Eigenschaften näher untersucht wurden.“

Demgegenüber ist mit aller Entschiedenheit zu betonen: Mittels der von Carl W. Correns und seinen Mitarbeitern ausgearbeiteten mikroskopischen und röntgenographischen Methoden wurde der Bestand zahlreicher Tone und Böden untersucht. Außer organischen Resten (z. B. Diatomeenschalen) fanden sich nur kristalline Minerale mit bestimmten optischen Eigenschaften und niemals gelartige Körper, „deren optische Eigenschaften nicht näher untersucht wurden“. Auch Helmers und Köhler selbst sind offenbar bisher nicht in der Lage, die von ihnen untersuchten Tonerde-Kieselsäuregele nun tatsächlich im Boden nachzuweisen.

die Anregung zu dieser Untersuchung und seinen Rat bei ihrer Durchführung. Ebenso danke ich Herrn Dr. Mehmel für seine Hilfe bei der röntgenographischen Analyse.

Dem Deutschen Kalisyndikat danke ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Literaturverzeichnis.

1. C. W. Correns und F. K. Schlünz, Mineralogische Untersuchung dreier mecklenburgischer Böden. Z. f. Pflanzenernährung und Düngung 44, 1936. —
2. C. W. Correns, Die Sedimente des äquatorialen Atlantischen Ozeans. Wissenschaftl. Ergebnisse der D.A.E. „Meteor“ 1925—1927, Bd. 111, 3. Teil, 1. Lieferung 1935. 2. Lieferung im Druck. — 3. F. V. v. Hahn, Dispersoidanalyse. Leipzig und Dresden 1928. — 4. C. W. Correns, Grundsätzliches zur Darstellung der Korngrößenverteilung. Zbl. f. Min. 1934 A. — 5. S. B. Hendricks und W. H. Fry, The results of the X-ray and mikroskopical examinations of the soil colloids. Soil Science 29, Nr. 6, 1930. — 6. G. Nagelschmidt, Röntgenographische Untersuchungen an Tonen. Z. f. Krist. 87 A, 1934. — 7. M. Mehmel, Über die Struktur von Halloysit und Metahalloysit. Z. f. Krist. 90 A, 1935. — 8. C. W. Correns, und M. Mehmel Über den optischen und röntgenographischen Nachweis von Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit. Z. f. Krist. 94 (A), 1936. — 9. C. W. Correns, Petrographie der Tone. Naturwissenschaften 1936, H. 8. — 10. J. W. Gruner, The structural relationship of nontronites and montmorillonit. The Amer. Mineral. Vol. 20, Nr. 7. — 11. O. Tamm, Experimentelle Studien über die Verwitterung von Silikatmineralen. Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi utgivet av K. Svenska Vetenskapsakademien 2, Nr. 14, Stockholm 1934. — 12. A. Daubrée, Synthetische Studien zur Experimentalgeologie. (Deutsche Ausgabe von Dr. A. Gurlt.) Braunschweig 1880. — 13. P. Vageler, Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens. Berlin 1932. — 14. H. Hofmann, K. Endell, und D. Wilm Röntgenographische und kolloidchemische Untersuchungen über Ton. Angew. Chemie 47, 1934. — 15. F. Alten und B. Kurmies, Die physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten beim Kationenumtausch im Mineralboden. Beihefte zu „Angew. Chemie“ und „Die Chemische Fabrik“, Nr. 21, 1935. — 16. A. Jakob, U. Hofmann, H. Loofmann und E. Maegdefrau, Chemische und röntgenographische Untersuchungen über die mineralische Sorptionssubstanz des Bodens. Beihefte zu „Angew. Chemie“ und „Die Chemische Fabrik“, Nr. 21, 1935. — 17. J. Holzner, Neue Daten über den Stilpnochloran von Gobitschau (Mähren), zugleich Bericht über eine ungewöhnliche Umtauschreaktion. Zbl. f. Min. 1934 A.

Vanadiumhaltiger Muskovit von Schmiedefeld (Kreis Saalfeld, Thür.)

Von Hermann Jung, Jena.

Auf den Quarzgängen der Eisenerzlagerstätte von Schmiedefeld kommt ein grünes, feinschuppiges Mineral vor, das unter der Bezeichnung Pyrophyllit mehrmals erwähnt wird¹⁾. Jedoch liegen weder chemische noch mineralogische Untersuchungen über dieses Mineral vor, abgesehen von einer unvollständigen chemischen Analyse²⁾. Dem Pyrophyllit wird jetzt die Formel $(\text{OH})_2\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ zugeschrieben. Auch der Montmorillonit³⁾ soll dieser Formel entsprechen. Trotzdem bestehen zwischen beiden Mineralien weitgehende Unterschiede (Wassergehalt, Quellung, Adsorption). Ein Überblick über die bisher veröffentlichten Analysen⁴⁾ von Pyrophyllit zeigt, daß weitere Untersuchungen sehr erwünscht sind.

Bei einem Besuch der Schmiedefelder Lagerstätte erhielt ich von Herrn Fahrsteiger Völkner einige schöne Stufen mit dem sog. Pyrophyllit. Dies war mir eine willkommene Gelegenheit, mich mit diesem Mineral zu befassen, in erster Linie zu dem Zweck, einen Beitrag zu den Beziehungen zwischen Pyrophyllit und Montmorillonit zu liefern.

Schon die Vorversuche wiesen darauf hin, daß das vorliegende Mineral kein Pyrophyllit sein konnte, daß vielmehr ein grüner Muskovit vorliegt, der sich durch einen Vanadiumgehalt auszeichnet. Über die Versuche, die einwandfrei die Zuordnung zur Glimmergruppe ergaben, soll im folgenden berichtet werden. Soweit mir bekannt ist, handelt es sich hier um den ersten analysierten Vanadiumglimmer in Deutschland⁵⁾.

¹⁾ Z. B. B. v. Freyberg, Jahrbuch des Halleschen Verbandes, 4, 67. —

²⁾ Aufgeführt bei H. Kraus, Diss. Freiberg 1925 (ungedruckt): 45,36 % SiO_2 , 35,84 % Al_2O_3 , 3,5 % Fe, 0,24 % CaO, 0,94 % MgO und 9,5 % Glühverlust.

³⁾ U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm, Z. f. Krist. 86 A, 340, 1933. —

⁴⁾ Hintze, Handbuch der Mineralogie II, 831.

⁵⁾ Nach frdl. Mitteilung von Herrn v. Freyberg, daß möglicherweise von der Geologischen Landesanstalt in Berlin früher Untersuchungen ausgeführt, aber nicht veröffentlicht worden sind, habe ich von Berlin die Nachricht erhalten,

1. Äußere Beschaffenheit des Minerals. Die Farbe ist hell- oder gelblichgrün, teilweise auch smaragdgrün. Einzelkriställchen sind nicht gefunden worden, das Mineral kommt vielmehr in kleinen Blättchen vor, die rosetten- oder fächerförmig angeordnet sind. Das Material läßt sich mit dem Fingernagel ritzen, unter der Lupe erkennt man jedoch, daß durch den Nagel nur die Blättchen in einer Richtung ausgewälzt sind. Die Blättchen zeigen Perlmutterglanz. Dies kann man sehr schön beobachten, wenn man eine Probe des Materials zwischen zwei Objektträgern zerdrückt. Die Blättchen werden dabei so dünn, daß die ursprünglich grüne Farbe nicht mehr sichtbar ist.

Mit dem Messer ließ sich eine genügende Menge reinen Materials abheben, das dann unter dem Mikroskop auf Reinheit geprüft wurde. Da dieses für die Versuche nicht ausreichte, mußte auch verunreinigtes Material von anderen Stufen herangezogen werden. Um die Beimengungen entfernen zu können (mit Hilfe der Zentrifuge), wurde mit Thouletscher Lösung das spezifische Gewicht an reinem Material bestimmt. Es ergab sich: $d_{15}^0 = 2,80 \pm 0,01$.

Daraufhin wurde mit Azetylentetrabromid als Trennungsflüssigkeit gearbeitet¹⁾. Wohl ließ sich damit der größte Teil des beigemengten Quarzes entfernen, eine geringe Menge blieb jedoch zurück, da der Quarz teilweise durch Einschlüsse (Pyrit und Zersetzungsprodukte) ein verhältnismäßig hohes spezifisches Gewicht aufwies (je nach der Menge der Einschlüsse bis zu etwa 2,9). Es blieb daher weiter nichts übrig, als das zentrifugierte Material unter dem Mikroskop von den Beimengungen zu befreien, was auch, da verhältnismäßig grobes Pulver vorlag, ohne Schwierigkeiten gelang.

2. Mikroskopische Untersuchung. Die durch Zerteilen der Aggregate erhaltenen Teilchen erwiesen sich unter dem Mikroskop auch noch z. T. aus verschiedenen gestellten Blättchen zusammengesetzt. Deshalb mußte das Material meist noch weiter zerkleinert werden. Die einzelnen Blättchen, die sich sämtlich parallel dem Objektträger legten, zeigten ganz schwache Doppelbrechung (selten bis zum Gelb 1. Ordnung), unregelmäßigen Umriß und keine Spaltbarkeit. Wegen der geringen Dicke waren sie farblos. Im konvergenten Licht war meist ein gutes Achsenbild zu beobachten. Die erste Mittellinie steht dann fast genau senkrecht zur Blättchenebene. Aus dem Achsenbild ergab sich

daß im Montanarchiv keinerlei Aufzeichnungen vorhanden sind. Dagegen teilte mir Herr A. Knauer, früher Betriebsleiter in Schmiedefeld, mit, daß die Bezeichnung Pyrophyllit auf Grund der von H. Kraus (l. c.) aufgeführten Analyse gewählt worden sei.

¹⁾ Hierbei wurde eine Zentrifuge benutzt, welche mir die Deutsche Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt hatte. Dafür sei an dieser Stelle bestens gedankt.

Tabelle 1.

1.		2.		3.	
$\delta/2$	Intens.	$\delta/2$	Intens.	$\delta/2$	Intens.
—	—	3° 41'	8	—	—
—	—	4° 45'	8	—	—
8° 55'	st.	—	—	8° 51'	m.
9° 55'	st.	9° 44'	10	9° 51'	m.
11° 27'	sch.	10° 33'	8	11° 21'	m. diffus
12° 03'	sch.	12° 16'	1	12° 00'	sch.
12° 43'	sch.	—	—	12° 43'	sch.
13° 20'	s. st.	13° 05'	2	13° 30'	st.
13° 56'	sch.	13° 32'	5	14° 04'	schw.
14° 52'	m.	14° 38'	10	14° 57'	sch.
15° 27'	m.	15° 37'	1	15° 36'	sch.
16° 08'	m.	—	—	16° 00'	sch.
17° 26'	s. st.	17° 30'	8	17° 21'	st.
18° 10'	sch.	—	—	18° 06'	sch.
18° 55'	m.	18° 35'	8	18° 51'	sch.
20° 22'	sch.	20° 57'	5	20° 21'	sch.
21° 12'	m.	—	—	21° 12'	m.
21° 57'	s. sch.	—	—	22° 00'	sch.
22° 42'	st.	22° 03'	5	22° 51'	st.
25° 08'	s. sch.	24° 08'	3	25° 06'	sch.
26° 21'	s. sch.	24° 53'	4	26° 30'	sch.
27° 55'	st.	28° 10'	8	28° 00'	st.
28° 48'	s. sch.	—	—	28° 42'	sch.
29° 35'	s. sch.	29° 13'	2	29° 42'	sch.
30° 24'	s. sch.	31° 07'	9	—	—
30° 55'	st.	33° 52'	6	30° 51'	st.
34° 43'	m.	34° 19'	6	34° 32'	m.
35° 13'	m.	35° 09'	2	35° 06'	m.
36° 29'	m.	37° 24'	4	36° 21'	m.
38° 19'	sch.	38° 25'	4	38° 04'	sch.

1. Muskovit (nach Nagelschmidt, Z. f. Krist. 87, 135, 1934. Die Glanzwinkel wurden aus den von Nagelschmidt angegebenen Werten berechnet! Für λ wurde 1,54 Å eingesetzt.

2. Pyrophyllit (nach Noll, N. Jahrb. f. Min., Beil. Bd. 70, Abt. A, 1935.

3. Mineral von Schmiedefeld.

eine negative Doppelbrechung und der wahre Achsenwinkel $2V_a = 38^\circ \pm 3^\circ$ (berechnet aus dem scheinbaren Achsenwinkel mit Hilfe der Mallardschen Konstante). Obwohl die Hyperbeln ziemlich verwaschen waren, ließ sich doch feststellen, daß $\rho > \nu$ ist und daß horizontale Dispersion vorliegt.

Die Lichtbrechung wurde nach der Einbettungsmethode bestimmt. Wegen der Lage der Blättchen ließ sich nur n_β und n_γ genau feststellen. Nachdem sich herausgestellt hatte, daß beide Werte zwischen 1,582 und

1,598 liegen, wurden entsprechende Mischungen von Glycerin und Chinolin¹⁾ hergestellt. Folgende Werte wurden gefunden:

$$n_{\beta} = 1,593 \pm 0,001, \quad n_{\gamma} = 1,595 \pm 0,001.$$

Mit Hilfe des Achsenwinkels läßt sich n_{α} berechnen, da aber die Fehlergrenze wegen der sehr nahe beieinanderliegenden Werte für n_{β} und n_{γ} noch zu hoch ist, ergeben sich keine zuverlässigen Werte.

Die bisher aufgeführten Daten treffen sowohl für den Pyrophyllit als auch für den Muscovit zu, mit Ausnahme des Achsenwinkels. Für diesen werden bei Pyrophyllit $2 V_a = 62^{\circ}$ angegeben.

3. Röntgenographische Untersuchungen. Nach dem Debye-Scherrer-Verfahren wurden mehrere Photogramme hergestellt. Um größere Genauigkeit zu erlangen, wurden auch Mischungen mit Steinsalz aufgenommen. In Tab. 1 sind die Auswertungsergebnisse zusammengestellt.

Aus dieser Zusammenstellung geht eindeutig hervor, daß es sich bei dem Schmiedefelder Mineral um Muscovit handelt. Übrigens zeigt dieser Muscovit noch mehrere Linien, die Glanzwinkeln größer als $38^{\circ} 19'$ entsprechen und die von Nagelschmidt nicht aufgeführt worden sind. Da diese aber für die Erkennung des Muscovits ohne Bedeutung sind, wurden sie nicht in die Tabelle aufgenommen. Daß das Schmiedefelder Mineral kein Pyrophyllit sein kann, zeigt sich besonders bei der Gegenüberstellung folgender Glanzwinkel:

1.		2.		3.	
$\delta/2$	Intens.	$\delta/2$	Intens.	$\delta/2$	Intens.
$8^{\circ} 55'$	st.			$8^{\circ} 51'$	m.
$12^{\circ} 43'$	sch.			$12^{\circ} 43'$	sch
$13^{\circ} 20'$	s. st.	$13^{\circ} 05'$	2	$13^{\circ} 30'$	st.
$16^{\circ} 08'$	m.			$16^{\circ} 00'$	sch
$21^{\circ} 12'$	m.			$21^{\circ} 12'$	m.
$22^{\circ} 42'$	st.	$22^{\circ} 03'$	5	$22^{\circ} 51'$	st.
$25^{\circ} 08'$	s. sch.	$24^{\circ} 08'$	3	$25^{\circ} 06'$	sch.
$26^{\circ} 21'$	s. sch.	$24^{\circ} 53'$	4	$26^{\circ} 30'$	sch.
$34^{\circ} 43'$	m.	$34^{\circ} 19'$	6	$34^{\circ} 32'$	m.
$36^{\circ} 29'$	m.	$37^{\circ} 24'$	4	$36^{\circ} 21'$	m.

4. Entwässerungsversuche. Unterhalb 110° konnte kein Gewichtsverlust nachgewiesen werden. Erst bei etwa 550° machte sich eine stärkere Wasserabgabe bemerkbar, und zwar nach 1 Std. 1,01%, nach 4 Std. 2,3%, nach 15 Std. 3,8%, nach 22 Std. 4,2%, nach 29 Std. 4,4%, nach 39 Std. 4,7%. Damit war offenbar das Gleichgewicht erreicht. Das Pulver hatte sich schwach bräunlich gefärbt. Es wurde dann eine halbe Stunde lang über dem Bunsenbrenner erhitzt, wobei

¹⁾ K. Spangenberg, Fortschr. d. Min. 7, 8, 1922.

es sich silbergrau färbte. Der Gesamtglühverlust betrug 5,56 %¹⁾. Bei einem anderen Versuch wurde eine Probe 20' über kräftigem Bunsenbrenner geglüht, wobei die hellgrüne Farbe des Minerals erhalten blieb und der Glühverlust 5,39 % betrug. Das geglühte Material wurde auch mikroskopisch untersucht. Es zeigte eine schwach rotbraune Farbe. Die Basisblättchen verhielten sich isotrop. Schon Rinne²⁾ hatte beobachtet, daß der Achsenwinkel nach dem Glühen bei 1000° für Muskovit 0° wird.

5. Die chemisch-analytischen Untersuchungen führten zu nachstehenden Ergebnissen:

	Schmiedefelder Mineral in %	Muskovit theor. in %	Paragonit theor. in %	Pyrophyllit theor. in %
SiO ₂ . . .	44,40	45,25	47,16	66,70
TiO ₂ . . .	0,09	—	—	—
Al ₂ O ₃ . . .	37,83	38,40	40,02	28,30
V ₂ O ₅ . . .	1,08	—	—	—
Fe ₂ O ₃ . . .	0,49	—	—	—
MgO . . .	0,44	—	—	— ⁴
CaO . . .	0,62	—	—	—
Na ₂ O . . .	0,86	—	8,11	—
K ₂ O . . .	8,30	11,83	—	—
H ₂ O ⁺ . . .	5,79	4,52	4,71	5,00
H ₂ O ⁻ . . .	—	—	—	—
	99,90	100,00	100,00	100,00

Die Werte für Kieselsäure, Tonerde und für die Alkalien schließen eindeutig die Anwesenheit des Pyrophyllits aus. Gegenüber der theoretischen Zusammensetzung des Muskovits enthält der Schmiedefelder Glimmer zu viel Wasser und zu wenig Alkali. Zur Erklärung dieses Verhaltens sei zunächst eine Berechnung auf Grund der Molekularzahlen durchgeführt (s. S. 43).

Nachdem MgO und CaO als Phlogopit bzw. Ca-Glimmer verrechnet worden sind, werden die Alkalien in Muskovit umgerechnet. Dabei bleibt ein Überschuß an Kieselsäure, Tonerde und Wasser, der ziemlich beträchtlich ist. Wie man aus der Zusammenstellung sieht, entspricht das Verhältnis dieser restlichen Molekularzahlen ganz gut der Zusammensetzung des Kaolins (2 H₂O, Al₂O₃, 2 SiO₂). Das molekulare Verhältnis von Glimmer zu Kaolin ist dann etwa 2:1. Man kann auch bei der Berechnung von der Annahme ausgehen, daß

¹⁾ Der Glühverlust ist nicht gleich dem Wassergehalt zu setzen, da beim Erhitzen V₂O₅ zu V₂O₃ oxydiert wird.

²⁾ F. Rinne, Ber. sächs. Akad. d. Wiss. 1924.

	Phlogopit (OH) ₂ Mg ₃ K [Si ₃ AlO ₁₀]	Ca-Glimmer (OH) ₂ Al ₂ Ca [Si ₂ Al ₂ O ₁₀]	Muskovit (OH) ₂ Al ₂ K [Si ₃ AlO ₁₀]	Rest
SiO ₂ 739	18	22	594	105
TiO ₂ 1				
Al ₂ O ₃ 371	3	22	297	60
V ₂ O ₃ 7				
Fe ₂ O ₃ 3				
MgO 18	18			
CaO 11		11		
Na ₂ O 14	3		99	
K ₂ O 88				
H ₂ O 322	6	11	198	107

die Erdalkalien in Form eines Chlorits vorliegen, jedoch läßt sich dabei keine genaue Aufteilung der Molekularzahlen erreichen. Anders ist es, wenn man die Erdalkalien zu einem Montmorillonit (Erdalkalien : Tonerde : Kieselsäure = 1:1:4) verrechnet; dann bleibt ein Rest, der ebenfalls recht befriedigend dem Kaolin entspricht¹⁾.

Trotz dieser eigenartigen Zusammensetzung stimmt das Schmiedefelder Mineral in seinem röntgenographischen Verhalten mit dem gewöhnlichen Muskovit überein, wenn auch die ersten drei Linien einen Einfluß des Kaolin-Anteils erkennen lassen. Entscheidend für den strukturellen Aufbau ist also nur der SiO₄-Tetraederverband (Typus Si₂O₅), so daß eine größere Anzahl der Plätze für die Kationen unbesetzt bleiben können. Die vorliegenden Verhältnisse sind durch stark wechselnde Stoffzufuhr während des Kristallwachstums bedingt, auch können Temperatur- und Druckschwankungen in Betracht kommen. Eine nachträgliche Auswanderung von Alkalien scheint mir unwahrscheinlich.

Während das Muskovitgitter gegenüber dem Einbau von Kaolinschichten sehr unempfindlich ist, können andererseits verschiedene Proben derselben Kristallart erhebliche Unterschiede zeigen, wie es z. B. bei der Untersuchung von Chloriten sich gezeigt hat²⁾. Auf diese sehr wichtigen Dinge kann erst näher eingegangen werden, wenn eine größere Zahl von Versuchsergebnissen vorliegt.

Eine kurze Bemerkung sei noch über die Vanadiumbestimmung gemacht. Zunächst wurden mehrere Bestimmungen durch Titration mit Permanganat vorgenommen, welche gut übereinstimmende Werte ergaben. Um ganz sicher zu gehen, wurden noch Versuche mit Cupferron unternommen. Der Vergleich der

¹⁾ Daß hier kein grob mechanisches Gemenge von Muskovit und Kaolin vorliegen kann, ergibt sich aus dem spez. Gewicht und der röntgenographischen Untersuchung. Auch die optische Untersuchung hat keinerlei Hinweis ergeben.

²⁾ H. Jung, Chemie d. Erde 6, 302.

nach diesen Verfahren erhaltenen Werte zeigt, daß durch Titration nur dann richtige Werte erhalten werden, wenn man nicht bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. Es genügt vielmehr, daß eine schwache Rotfärbung trotz kräftigen Schüttelns etwa 20'' erhalten bleibt¹⁾).

6. Zusammenfassung. Das bisher unter der Bezeichnung Pyrophyllit bekannte Mineral von der Eisenerzlagerstätte Schmiedefeld (Kr. Saalfeld, Thür.) wurde chemisch und mineralogisch untersucht. Dabei ergab sich, daß es sich bei den vorliegenden Proben um einen Muscovit handelt, der jedoch gegenüber der theoretischen chemischen Zusammensetzung eine merkliche Abweichung zeigt, während alle übrigen Eigenschaften denen des Muscovits entsprechen. Auf Grund der neuen Untersuchungen ist es durchaus möglich, daß in Schmiedefeld auch Pyrophyllit vorhanden ist. Da aber bisher keine Untersuchungen vorliegen, muß man auf Grund der vorstehenden Arbeit das grüne Mineral von Schmiedefeld als Muscovit bezeichnen. Die genetischen Verhältnisse sollen erst nach weiteren Untersuchungen erörtert werden.

¹⁾ In Übereinstimmung mit J. Kaßler, Untersuchungsmethoden für Roh-eisen usw., S. 83. Verlag Enke, 1932.

Jena, Mineralogisches Institut der Friedrich-Schiller-Universität,
im Juni 1936.

Das Wasser im Dürregebiete des Nordostens von Brasilien. I.

Von Dr.-Ing. Friedrich W. Freise, Rio de Janeiro.

Die im folgenden niedergelegten Beobachtungen wurden in den Jahren 1926—1933 während der Vorarbeiten zur Einrichtung einer Drogenpflanzenkultur aus spezifisch xerophilen Arten auf mehreren je 4—6 Monate dauernden Querreisen durch das „Trocken-“ oder „Dürre“gebiet von Nordost-Brasilien gesammelt; die chemischen Arbeiten wurden in den Forschungsstätten der Cia. Sulatlantica de Minas, Florestas e Melhoramentos Abt. Nordost, Sitz Ibiapina, Ceará, angefertigt. Die Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung des offenen und des als Grundwasser zu fließen vermögenden Wassers; die Behandlung des als Bodenwasser festgehaltenen durchaus nicht unbedeutenden Wasservorrates, aus dessen Untersuchung eine Reihe von bemerkenswerten Aufklärungen zur Frage nach der Tiefenverwitterung durch Salze gewonnen werden konnte, wird einer zweiten Abhandlung anvertraut werden. An dem in diesen Zeilen behandelten Gegenstand sind bisher alle diejenigen, welche sich mit dem „brasilianischen Dürreproblem“ befassen, selbst die „Bundesinspektion für die Arbeiten gegen die Dürre“ (Inspectoria Federal das Obras contra as Secas, hier abgekürzt: IFOCS.), in einem ziemlich weiten Bogen herumgegangen, obwohl seine Behandlung für eine ganze Reihe von Teilproblemen geradezu unerläßlich ist: um nur die wichtigsten immer wieder in Zeitschriften und Organen der Tagespresse an die Oberfläche gebrachten Fragen zu erwähnen, seien nur Landbewässerung, Aufzucht, Fischzucht, Viehhaltung genannt.

Der Behandlung des eigentlichen Themas muß eine sehr kurze geologische Beschreibung des Dürregebietes vorausgehen.

I. Das Trocken- oder Dürregebiet des Nordostens von Brasilien.

Als „Nordosten“ Brasiliens pflegen die Geographen Brasiliens die Gruppe der Staaten Alagoas, Pernambuco, Parahyba, Rio Grande do Norte, Ceará und Piauí zusammen zufassen, welche eine Fläche von rd. 630 000 qkm einnehmen. Aus unserer Betrachtung muß

der Teil von Piauhy westlich vom Gurgueia-Flusse¹⁾ ausgeschlossen werden, da er zum immerfeuchten Teil des N gehört, dafür muß Sergipe und ein Teil von Bahia eingeschlossen werden, nämlich das Gebiet nördl. des Itapicurúflusses und nördl. einer Linie etwa von dessen Quelle bis zur Icatú-Mündung (Nebenfluß von l. zum S. Francisco). Längs dieses Flusses schließt das Dürregebiet (DG.) auf der Serra do Piauhy, der Wasserscheide zwischen Icatú und Gurgueia. Das so umgrenzte DG. umfaßt rd. 541000 qkm.

Fast genau 28°, d. h. annähernd 151000 qkm dieses Gebietes liegen innerhalb der Isohyete von 40—60 cm, etwa 6% innerhalb der von 20—40 cm. Ein kleineres Gebiet mit jährlichen Niederschlägen von 40—60 cm, rd. 8000 qkm groß, liegt an der W-Grenze von Ceará zwischen 5. und 7.° s. Br. und der Länge 40° 30'—41°, das größere Areal innerhalb der 40—60 cm-Isohyete umfaßt die Fläche zwischen dem 8. und 10.° s. Br. und dem 38.—42.° w. L.Gr. nebst dem Gebiete südl. des 10.° s. Br. bis zur Linie Itapicurúquelle—Icatúmündung (s. o.) zwischen 41. und 43.° w. L., sowie die mittleren Drittel der Staaten Parahyba und Rio Grande do Norte zwischen dem 36. und 37.° w. L.; im östlichen Teile dieses Drittels finden sich die beiden bedeutendsten zusammenhängenden Inseln der Isohyete von 20—40 cm. Innerhalb der verbleibenden 74% des DG. fallen, abgesehen von einigen zeitweilig besser belegten kleinen Flächen, Niederschläge von 60—80 cm Jahreshöhe; der Küstensaum mit einer Belegung von mehr als 80 cm Regen/Jahr, aus dieser Betrachtung ausgeschieden, umfaßt nicht mehr als 4% des oben zu 541000 qkm angesetzten DG.

Die Verteilung der Niederschläge ist im ganzen DG. durch zeitliche und zugleich örtliche große Unregelmäßigkeit gekennzeichnet, vor allem aber innerhalb des Isohyetengebietes von 40—60 cm; rd. 90% der Niederschläge fallen von Mitte Dezember bis Mitte Februar und in der 2. Hälfte März bis zum Ende des 1. Drittels des April, weitere 5—8% fallen gegen Ende Oktober; auf den übrigen Teile des Jahres kommen nur 2—5% der Gesamtregenhöhe. Diese Verteilung gilt aber nur für die „normalen“ Jahre; in typischen „Dürrejahre“ bleiben die sonst bis zu 65% des Gesamtregenfalles ausmachenden März-April-Regen aus.

Innerhalb der einzelnen Regenperioden fallen die Teilbeträge meist in starken Sturzregen von wenigen Minuten bis höchstens einer halben Stunde Dauer und über wenigen Quadratkilometer Fläche; länger als 1—2 Stunden währende „Landregen“ über Flächen von z. B. 5 oder 10 qkm sind äußerst selten²⁾.

¹⁾ Von der Beigabe einer geographischen Karte des Gebietes wird abgesehen, da jeder gute größere Atlas die erwähnten Einzelheiten aufzeigt.

²⁾ Sehr häufig ist das Phänomen der Zusammenballung großer Massen von Nimbus- und Cumulo-Nimbuswolken innerhalb einiger Viertelstunden, aus denen

Für die geologische Beschreibung des Gebietes beschränken wir uns hier auf wenige Angaben, weitere Einzelheiten zur Beschreibung der Wasservorkommen verweisend; umfassende geologische Arbeiten bieten die Veröffentlichungen der IFOCS. [1], aus welchen Branner [2] mit Zuhilfenahme älterer und eigener Beobachtungen eine gedrängte Zusammenstellung für die einzelnen Staaten gegeben hat.

Das untersuchte kleine Gebiet an der W-Grenze von Ceará (Serra de Ibiapaba, Teil der Serra Grande, des Grenzgebirges Ceará-Piauhy), 650—800 m hoch (Aneroidmessungen des Verf.) weist über gneißisch-kristallin-schiefrigem Grundgebirge 280—350 m mächtige grobkörnige nach W flach einfallende Sandsteine mit kieseligem, selten kalkigem Bindemittel, Kalke und wenig mächtige Konglomerate, z. T. als scharf profilierte Inselberge über die Umgebung erhoben, auf, deren geologische Einreihung mangels bestimmender Fossilien noch unsicher ist; sie werden als unterpermisch oder kretazisch angesehen.

In dem größeren Anteil des DG. herrschen ebenfalls auf der weit- aus überwiegenden Erstreckung Gneise, kristallinische Schiefer und, mehr vereinzelt, Granite; mesozoische oder tertiäre, der Desnudation entgangene Schollenreste erheben sich darüber namentlich an der SE.-Ecke auf Bahianer Gebiet; eine Altersbestimmung dieser Schichten (Sandsteine, Kalke, Konglomerate) ist noch nicht gelungen. Die archaische Unterlage ist tektonisch fast überall sehr gestört; über den genetischen und zeitlichen Verband zwischen den Einzelgliedern des Komplexes herrscht noch große Unkenntnis, nicht weil es an Aufschlüssen fehlte, sondern weil eine Bereisung des Gebietes mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist.

Eine durchschnittlich nur 1,2 m, an besonders günstig gelegenen Plätzen auch bis 6 m mächtige, nährstoffarme Zersatzschicht gibt dem vorwiegend aus Cactazeen, Amaryllidazeen und Bromeliazeen mit gelegentlicher Beimischung einiger Leguminosen und Euphorbiazeen bestehenden Pflanzenwuchs dürftigen Halt. Alle Florenglieder zeichnen sich durch die Erzeugung sehr angriffsstarker Ausscheidungen aus den Wurzelhaaren aus, unter deren Einfluß alle Silikate, mit alleiniger Ausnahme des Muskovits, aufgespalten werden, so daß in verhältnismäßig wenig Zeit eine weitgehende Auflockerung und Zermürbung des Zersatzmantels erreicht wird, von welchem fast nur Quarz und die e'imaligen Neben- und Übergemengteile an Ort und

kein Tropfen Wasser fällt; Verf. beobachtete im Dürrejahr 1932 an 19 Tagen der „Soll“-regenzeit diese Erscheinung in einer Stärke, welche in Rio und im Süden Brasiliens sicher zu wolkenbruchähnlichem, mit Straßenüberflutungen führendem Regen gereicht hätte, bei Arneiroz an der Serra de Ibiapaba (West-Ceará). Die Erscheinung ist als „Chuva de Maranhão“ (vom indianischen marã-amõ, der „kranke Regen“) beim Volke bekannt.

Stelle bleiben; die löslichen Bestandteile werden beim nächsten heftigen Regenguss auf der Grenzschicht zwischen zermürbtem und nicht zermürbtem Gestein in das Bett des nächsten Wasserlaufes gespült. Hier geben sie zusammen mit dem aus der Erosion unbewachsener Flächen herrührenden Rohton einen kärglichen Spielraum für eine Zwerglandwirtschaft, solange die Durchfeuchtung sich zu halten vermag. Wo Amaryllidazeen und Bromeliazeen verfallen, geraten mit dem in den Blättern gespeicherten Feuchtigkeitsvorrat erhebliche Mengen von Kieselsäure in chemischer Lösung in den Boden, und hier kommt es durch Wiederausscheidung jener zu Bodenkrustenbildungen, wodurch an vielen Stellen größere den Zusammenhang gegenüber der Insolation und Deflation bewahrende Schollen gebildet werden, während an nicht derartig verkitteten Geländeteilen nur durchaus zusammenhangloser Splitterschutt das Gestein bedeckt, und zwar auch da, wo Vegetation auf größere Erstreckung das Gelände überzieht.

Die durchschnittliche Vegetationsmenge beträgt etwa 8—10 t auf den Hektar, d. h. rd. das Zwanzigstel bis Zwölftel der aus immerfeuchten Urwaldgebieten; auch in „geschlossenen“ Beständen wird mehr als ein Drittel des Bodens unmittelbar von den Sonnenstrahlen getroffen und die Gesteinserhitzung reicht auch in der „kälteren“ Jahreszeit, wenigstens auf einige Stunden, bis an die 75° C.

II. Wasseruntersuchungen.

Die in der Einleitung erwähnten Querreisen durch das DG. wurden zum größten Teil auf, nicht selten auch transversal zu den seit alters als Verkehrswege benutzten „Estradas do sertão“ (Hinterlandsstraßen) unternommen; als „Straße“ ist hier die mehr oder weniger geradlinige bergauf, bergab führende, in Wahrheit „querfeldein“ gerichtete Verbindung von Ortschaften oder auch nur Wasserstellen, die durch nichts als Huf- oder Radspuren von Karren gekennzeichnet ist, zu verstehen, auf welcher je nach der Ausgestaltung der Beobachtungen täglich zwischen 15 und 25, bestenfalls 40 km zurückgelegt werden können; große Strecken liegen in trockenen Fluß- oder Bachbetten. Die nachfolgende Abhandlung bearbeitet die Beobachtungen nicht nach diesen Reiseprofilen, sondern nach den verschiedenen Formen des Auftretens des Wassers getrennt.

A. Offenes Wasser.

Hier sind zu untersuchen: Flüsse, Regenseen, Talsperren, Wasserlöcher.

a) Flüsse des DG.

Die Zahl der während des ganzen Jahres, auch wenn dieses zu den verhältnismäßig „trocknen“ gerechnet werden muß, offenes fließendes Wasser führenden Flüsse ist im NO Brasiliens auf 9 beschränkt: den Acarahú und den Jaguaribe in Ceará, den Assú in Rio Grande do Norte und Parahyba, den Parahyba im gleichnamigen Staate, Canindé, Ipojuca und Una in Pernambuco und Pojuca, sowie Inhambupe in Bahia;

hinzuzurechnen sind, da sie zu Vergleichsuntersuchungen herangezogen wurden, der Poty in Ceará, welcher ins immerfeuchte Piauhgebiet fließt und der südl. Grenzfluß, Itapicurú in Bahia, mit seinen linksseitigen Zuläufen. Die gemäß den besten Karten, denen der IFOCS., bestimmte Gesamtfluß(bett)länge des NO beläuft sich auf rd. 11850 km; hiervon nehmen die bezeichneten perennierenden Läufe mit zusammen rd. 2200 km rd. 18,6% in Anspruch; berücksichtigt wurden nur die Hauptflüsse mit ihren unmittelbaren Zuläufen. Der S. Francisco-strom, welcher zwischen Chique-Chique im W und Piranhas im O auf 735 km innerhalb des Gebietes der Isohyete von 4—60 cm fließt, wurde nur subsidiär, wegen der Wasserbeschaffenheit seiner ausnahmslos intermittierenden Zuflüsse innerhalb dieses Gebietes, herangezogen.

In den zahlreichen intermittierenden Flußläufen beschränkt sich die ständige Wasserführung meist auf einige Dutzend oder Hunderte von Metern unterhalb des Austritts aus dem Gestein; einige Flüsse, z. B. der Vasa-Barris (Bahia, Quelle bei $39^{\circ} 45' \text{ w. L.}$ auf dem $10.^{\circ} \text{ s. Br.}$ in der Serra de Itiuba, Mündung etwa unter dem $11.^{\circ}$ in den Atlantik) führen auf mehreren durch trocken liegende Strecken unterbrochenen Laufteilen in der Trockenzeit Wasser und sind nur in der Regenzeit vollständige Flüsse; der Mossoró in Rio Grande do Norte zeigt dieselbe Erscheinung.

Das von den perennierenden Flüssen geführte Wasservolum wechselt, soweit die sehr wenigen Beobachtungen zu schließen gestatten, innerhalb sehr weiter Grenzen: am Acaráhú z. B. waren die Extreme (in $\text{m}^3/\text{sek.}$) 1,5 und 32, gemessen bei St. Anna 2 km oberhalb des Flut- und Ebbebereiches, am Parahyba, 6 km oberhalb der Lagune von Manguabe (Ende des Flutbereiches) 2,25 und 48; an beiden Flüssen wurde die geringe Zahl in der vollen Trockenheit, die größere etwa Mitte der nassen Monate ermittelt¹⁾.

Die chemische Untersuchung der Flußwässer ergibt qualitativ keine sehr erheblichen Unterschiede: allen Flüssen ist ein recht ansehnlicher Mineralgehalt in gelöster Form eigen, während die Schwebfracht fast immer nur sehr unbedeutend zu sein pflegt; unter den Mineralsalzen treten die Sulfate, vor allen anderen die des K, Na, Mg, vor den Karbonaten und Cloriden stark hervor, immer finden sich auch größere Gehalte an SiO_2 ; außerdem sind die Wässer stark mit organischen zersetzungsfähigen Stoffen belastet. In den dauernd fließenden Gewässern schwanken die Mittelwerte aus den verschiedenen Analysenbefunden nach den Jahreszeiten um 10—15% nach oben und unten; bei den intermittierenden Flußteilen sind die Schwankungen sehr viel

¹⁾ Der S. Francisco führt nach den Mitteilungen der Flußmeßstation der IFOCS im März und April bei Joazeiro, Bahia, zwischen 9600 und 11800 $\text{m}^3/\text{Sek.}$, Ende September 1000—1350 $\text{m}^3/\text{Sek.}$

Pajehú (Pe)	R	kl	zb	6,4	1446	135	205	108	155	422	nb
0,8 unt. Quelle											
Mitte, Oberfl.											
Salgado (Pa/Pe)	R	kl	zs	4,0	1907	173	188	58	99	183	nb
58 südl. v. Milagres											
Mitte, Oberfl.											
Ouricury (Pe)	R	kl	ss	nb	1385	155	184	66	103	285	nb
38 nördl. v. Estanque											
Mitte, 10—15											
Salgado (B)	R	kl	ss	nb	2235	175	228	48	144	189	nb
5 südl. v. S. Francisco-Ufer											
Mitte, Oberfl.											
Vasabarris (B)	R	kl	ss	3,8	1447	123	113	38	163	203	238
1 westl. v. Uauá											
Mitte, Oberfl.											
Jacuricy (B)	R	tr	ss	nb	1307	184	144	65	106	306	155
22 östl. Itiuba											
Mitte, 55											
Pombal (B)	R	kl	ss	nb	1006	38	405	107	155	296	59
1 unt. Quelle											
Mitte, Sohle											
Tinguy (B)	ER	kl	zb	3,8	895	67	155	114	nb	nb	nb
3 südl. v. Quelle											
Mitte, 25											
Sammelprobe von 55 Rinnalen											
zwischen Belém u. Piranhas (Pe)											
1. Ufer d. S. Francisco, nahe	MR	kl	zs	4,5	1135	226	183	104	65	326	855
Mündung, Sohle											
Sammelprobe von 37 Rinnalen											
des obersten Itapicuru (B) aus											
der Serra do Quigigue 1—1,5	MR	kl	ss	3,8	1855	195	202	122	238	284	101
unt. Quellen, Sohle											

¹⁾ In Klammern: Ce: Ceará, Pa: Parahyba, Pe: Pernambuco, Rgn: Rio Grande do Norte, B: Bahia. Zahlen in den 2. Zeilen sind Kilometer, Zahlen in den 3. Zeilen sind Zentimeter unter Oberfläche.

²⁾ Abkürzungen: T: Trockenheit, R: Regenzeit, A, M, E: Anfang, Mitte, Ende.

³⁾ Abkürzungen: kl: klar, tr: trübe.

⁴⁾ Abkürzungen: f: fade, b: bitter, s: salzig; ss: sehr, zz: ziemlich salzig.

⁵⁾ Der KMnO_4 -Verbrauch in mg/l wurde nach dem Verfahren von Kubel bestimmt (König, Mensch. Genußmittel, 1918, 3. 490); nb: nicht bestimmt.

größer, außerdem noch sehr verschieden, je nachdem es sich um Ablaufwasser über undurchlässigen Bodenverkrustungen (s. o.) oder Seihwasser aus dünner Zersatzschicht oder weither kommendes Grundwasser als Hauptzulauf zum unmittelbar einfallenden Regen handelt¹⁾.

Die Tab. 1 (S. 50/51) zeigt eine Reihe von Flußwasseranalysen.

Da gerade diese Flußwasseruntersuchungen, in den beiden ersten Reiseperioden, mit mehr als nur „einfachen“ Hilfsmitteln und unter besonders einfachen örtlichen Bedingungen unternommen wurden, können sie sicher einer Kritik zahlreiche Angriffsstellen bieten; immerhin geht aus ihnen hervor, daß der Cl-Gehalt in den Flüssen, verglichen mit Ergebnissen z. B. aus DSWA., verhältnismäßig gering ist, auch bei den nicht ständig Wasser führenden, daß dagegen der SO_3 -Gehalt ziemlich hoch ist. Wie weiter unten gezeigt werden wird, ist der Gehalt des Regens an NaCl sehr gering, was angesichts der geringen Entfernung vom Meere auffallen muß; der Cl-Gehalt der Gesteine ist ebenfalls nur ziemlich unbedeutend, obwohl sich in dem in fast allen Gneisen und Glimmerschiefern des DG. vertretenen Apatit gerade der Chlorapatit in der isomorphen Mischung vorherrschend zeigt. Wegen der offenbaren Unzulänglichkeit dieser beiden Cl-Quellen darf vielleicht die weitere Verbreitung von Steinsalzlagern (in den permischen oder kretazischen Schollen?) vermutet werden, als die bisherigen geringfügigen Anzeichen (s. w. u.) vermuten lassen. Der teilweise sehr hohe Gehalt an SO_3 ist, wenigstens für die Umgebung der Pajehúquellen und den Cococy (s. Tab. 1), aus dem dort in größeren Mengen vorkommenden Pyrit zu erklären. Der stellenweise sehr hohe Gehalt an SiO_2 in den Wässern ist, wie Verf. bereits an anderer Stelle [3] nachwies, hauptsächlich auf Leben und Verfall der Amaryllidazeen und Bromeliazeen (Gattungen Fourcroya und Bromelia) zurückzuführen.

Die Benutzung der Wasserläufe, die, wie die Analysenzahlen

¹⁾ Die Fluß„betten“ sind, namentlich in den Ober- und Mittelläufen der meisten intermittierenden Gewässer nur flache aber recht breite Rinnen, an den Rändern weithin durch Vieh (wildes) und Transportmittel ausgefahren und zerstört, so daß es vielfach schwer hält, das „Bett“ von einer „Straße“ zu unterscheiden; bei einem derartigen Zustand ist die Menge des bei einem starken und auf kleinen Raum (s. oben) zusammengeballten Regen zufallenden „unmittelbaren Regens“ u. U. sehr bedeutend. Hierfür können zwei Zahlenbeispiele gebracht werden: Am obersten Vasa-Barris wurde 1933 zu Beginn der Regenzeit bei Uauá (Bahia; $9^\circ 46'$ s. Br., $39^\circ 40'$ w. L.Gr.) ein rund 5 km^2 treffender Starkregen beobachtet, welcher im Regenschirm in 4,75 Stunden 33 mm ergab; das (aus Flußprofil und Geschwindigkeit ziemlich genau gemessene) Abkommen belief sich in 6,5 Stunden auf rund 112000 m^3 oder rund 68 % des Falles; die Wasserablauffläche ist dort weitgehend verkrustet und ziemlich undurchlässig. 5 Wochen später wurde bei dem 98 km weiter nach SSE gelegenen Ort Cumbe ein rund 8 km^2 treffender Guß von 15 mm in 3 Stunden beobachtet, von welchem 44000 m^3 , d. h. 36,6 %, in 4 Stunden abkommend gesehen wurden.

zeigen, überdies fast ausnahmslos stark durch organische Substanz (von Mensch und Tier herrührend) verunreinigt sind, ist durch diese Mineralisierung in keiner Weise eingeschränkt; die Wasser gelten als „pesado“, d. h. „beschwerend“¹⁾, aber nicht als „nicht trinkbar“, sondern höchstens als „salobro“, d. h. brackisch, auch die der beiden „Salzflüsse“ (Salgado).

b) Regenseen.

Diese werden als „brejos“ (Moräste), „baixios“ (Pfannen), seltener als „lagos“ oder „lagoas“ (Seen) bezeichnet; letzterer Name wird dann gegeben, wenn die Wasseransammlung (einigermaßen) klar und sauber bleibt.

Auf Grund irgendwelcher meteorologischer Umstände, deren Aufspürung von Verf. nicht versucht worden ist, ist das über dem ganzen Nordosten Brasiliens niedergehende Regenwasser sehr arm an mineralischen Bestandteilen: der bedeutendste Kochsalzgehalt, welcher vom Verf. gemessen wurde, betrug bei sanften Regen 11,55 mg im Liter, bei stärkeren Regen 9,85 mg/l; an der als Ibiturama (Nebelgebirge!) bezeichneten Abteilung des Ibiapabagebirges NW-Ceará) lieferte ein etwa 55 km weit herangebrachter Nebelregen 35,85 mg NaCl im Liter. An $MgCl_2$ wurden bei den gleichen Gelegenheiten bzw. 1,72, 1,32 und 4,92 mg im Liter Wasser festgestellt. Gleichermäßen geringfügig ist der beobachtete Gehalt an mitgeführten Gasen oder Staub, so daß die Zahlen hierüber übergangen werden können. Die mitgeteilten Zahlen halten sich innerhalb der Grenzen, welche vom Verf. für die Belegung der Zuckerhutberge im immerfeuchten Tropenurwaldgebiete mitgeteilt wurden [4].

Als Regenseen sind hier diejenigen Wasseransammlungen bezeichnet, welche aus einem nicht nach dem Fallen zuerst versickerten Niederschlage in einer Geländesenke gesammelt sind, ohne daß ein Zulauf über ein der Erosion oder der Salzzufuhr Vorschub leistendes Geländestück der Umgebung erfolgte. Bei dem, soweit nicht Berge oder der Zersetzung widerstehende Gesteinsriffe vorhanden sind, auf sehr große Erstreckungen (wohl an 60 % des D.G.) sanft wellenförmigen Aufbau des Gebietes bieten sich derartige Einsenkungen in Ausdehnungen dar, welche von einem bis zu 250 ha schwanken; innerhalb der auf einige Wochen zusammengedrängten Starkregenzeit können sich auf solchen Senken „Seen“ von 1,5—5 m Tiefe in der Mitte bilden. Diese behalten ihre ursprüngliche Wasserbeschaffenheit in sehr seltenen Fällen länger als einige Stunden; derartiges kommt vor, wenn der Regensee 1. auf abriebfreiem und wasserundurchlässigem Boden angelegt ist, 2. nicht (durch Wind oder durch Wasser entnehmende Menschen oder

¹⁾ Die indianischen Namen Cococy und Jacuriçy bedeuten das gleiche.

Tiere) aufgerührt wird, 3. keinen Fremdzufuß stärker mineralisierten Wassers empfängt und 4. nur einer sehr geringen Besonnung und Verdunstung unterliegt. Treten mehrere dieser Bedingungen nicht ein, so ist das Wasser in kurzer Zeit vollständig verbrackt. Tier und Mensch, welche den Regensee zur Wasserentnahme betreten, sind viel eher für die Verbrackung eines Regensees verantwortlich als die auf der Sohle, z. B. bei einem nicht durch SiO_2 verkrusteten Untergrunde durch Lösungsprozesse, in der Mittelschicht oder an der Oberfläche durch Besonnung oder Wind hervorgerufenen Diffusionsströmungen: Wasserschöpfern unzugängliche Seen halten ein zwar salzig schmeckendes, aber notfalls trinkbares Wasser des öfteren auf Wochen: sie verschwinden über durchaus undurchlässigem Gestein allein durch Verdunstung, über nur durch Salze verkrustetem Untergrunde zu einem Teile auch durch Versickerung unter Verfrachtung vorher gebildeter Salze in den tieferen Untergrund. Hineingewehter Staub aus der Umgebung wird z. T. aufgelöst, z. T. aber auch sedimentiert. Ist, wie beim echten Regensee stets der Fall, keine Einfuhr von Ton aus Erosion erfolgt, so bildet sich nach Erreichung der Konzentrationsgrenze eine mehr oder weniger geschlossene Salzdecke, wurde Ton zugeschwemmt, so reißt die Deckschicht baldigst unter vollständigem Austrocknen auf, die einzelnen Schollen krümmen sich an den Rändern auf und geben Angriffspunkte für Abblasung, während die (ohne Ton) geschlossen bleibende Salzdecke wegen der zwischen den NaCl -Kristallen eingeschlossenen MgCl_2 auch in der trockensten Zeit Feuchtigkeit zurückhält, und statt abgeblasen zu werden, mit einer Schutzschicht versehen wird. Eine ganze Reihe solche „fossiler“ Regenseen findet sich in der Hochebene (Taboleiro) von Curral Dos Bois¹⁾ (Bahia, westl. von Jatobá); sie liegen unter 1,5—3,0 m starkem verkieseltem Splitterschutt aus Windverfrachtung und Bodenverkrustung, wurden 1915 bei Bohrung von Brunnen (von neuem? Verf.) aufgefunden und ließen die Bahianer von einem tropischen Staßfurt träumen. Die reineren Massen aus diesen Vorkommen waren grau bis gelbrot, etwas plastisch, rochen stark nach H_2S , schmeckten salzig-bitter und enthielten u. a. 32,5—41,5 % Unlösliches, 18,2—23,8 % in kaltem Wasser lösliche Salze, 18—23 % bei 105° austreibbare Feuchtigkeit und 4,5—6,5 % organische Reste. Aus der Analyse des „Salzes“ berechnet sich ein Gehalt von rd. 55 % an Sulfaten (Ca , Mg , Na_2), 30 % an Chloriden (Mg , Na) und 15 % an Nitraten (Ca , Na).

„Originalwasser“ eines Regensees ist nur bei noch fallendem Regen und weit genug vom Ufer zu entnehmen (evtl. unter Benutzung eines Ausziehstockes mit Becher), eine Untersuchung der allmählichen Umwandlung des Wassers muß sich hinsichtlich der Zeiten zwischen den

¹⁾ Auf einigen Atlanten: „São Antonio da Gloria“.

Probenahmen natürlich so vielen örtlichen und persönlichen Umständen anpassen, daß darüber keine Regel aufgestellt werden kann. Die vom Verf. besuchten Regenseen wurden fast sämtlich 3—5mal besucht. Über ihren Inhalt und dessen Veränderungen gibt die Tab. 2 (S. 56/57) Aufschluß.

Regenseewasser von weniger als 8 Wochen Alter wird im DG. auch in wasserreichen Jahren als unbedingt „trinkbar“ angesehen, selbst wenn es erheblich nach H_2S riecht; die IFOCS. betrachtet ein Regenseewasser mit mehr als 2,5 g Salzen im Liter als für den menschlichen Genuß ungeeignet. Verf. beobachtete, daß Weidevieh mit Vorliebe das alte salzreiche und übelriechende Seewasser aufsucht, auch wenn reineres in der Nähe vorhanden ist; Pferde, namentlich „verwöhnte“ von der Küste, rühren altes Seewasser nicht an, Esel und Maultiere wohl.

c) Talsperren.

Je nach dem angelieferten und angestauten Wasser sind zu unterscheiden: die unterhalb einer geeignet gelegenen Ablaufläche einen größeren künstlichen Regensee bildenden „açudes“ und die einen perennierenden Fluß auf Wasservorrat stauenden „barragens“; erstere sind meist Erdbauten, von Privaten errichtet, letztere sind die in Stein aufgeführten Kunstbauten der IFOCS., wozu noch einige aus der Kaiserzeit (vor 1889) stammende gerechnet werden können¹⁾.

I. Açudes; „künstliche“ Regenseen.

Zu dem oben gegebenen braucht nicht viel hinzugefügt zu werden: die Bedingungen für die Erhaltung des ursprünglichen Zustandes des gesammelten Wassers sind die gleichen wie bei den natürlichen Regenseen; weil die Sperren absichtlich in der nächsten Nähe von menschlichen Wohnungen und Tierhaltungen angelegt werden, auch wegen der großen Holzarmut kaum je eingefriedigt sind, werden ihre Ränder in

¹⁾ Die Monarchie baute von 1877 bis 1888 49 Sperren mit einem Fassungsraum von rund 23000000 m³; das meiste davon verfiel; erhalten ist u. a. die Sperre von Quixadá (Ceará) mit ca. 1 350000 m³ Fassung.

Seit 1910 (Errichtung der IFOCS.) bis Ende 1935 sind gebaut worden:		
116	Großsperren (10—15000000 m ³) mit zus.	1917000000 m ³ Fassung
89	Mittelsperren (0,2—2000000 m ³) mit	145000000 m ³ Fassung
151	Kleinsperren (bis zu 200000 m ³) mit r.	18000000 m ³ Fassung
356	Sperren mit zusammen rund	2080000000 m ³ Fassungsraum.

Die durchschnittliche wirkliche Füllung betrug 1935 bzw. 7,5, 13,0, 44 % für die verschiedenen Klassen; regelmäßig bewässert werden erst 37000 ha, etwa 14 % der bewässerungsfähigen Fläche.

[Die Großsperren sind vom Bund, die Mittelsperren von den Kreisen (mit Bundes- und Staatsbeihilfe), die Kleinsperren von Privaten, Genossenschaften oder Gemeinden mit Bundes- und Staatshilfe erbaut; die nur vom Bund aufgewendeten Kosten für Talsperrenbau betrugen bis Ende 1935 rund 680000 Contos de réis, d. h. rund 150000000 RM. zum Kurs Ende 1935.]

Tabelle 2.
Wasseruntersuchungen an Regenseen.

Örtlichkeit (Staat) o' s. Br., o' w. L. Größe in Ar Tiefe in Mitte in m Untergrund ¹⁾	Entnahme-		Art und Alter des See- inhaltes ⁴⁾	Aussehen Geruch Geschmack pH-Wert	Gehalt in mg/l an (bestimmt in je 2—4 Proben)						KMnO ₄ - mg/l-Ver- brauch (wie bei Tab. 1)
	Zeit ²⁾	Ort ³⁾			Cl	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	
Sitio (B). 10° 6' 5", 38° 56' 2" 30—35 1,5 Gr., und., Schl.	MR	M 30	I:5	trübe fehlend schw. salz. 4,5	55	23,3	4,6	13	11	28	22,5
			I:20	trübe faded salzig 4,0	73	33,8	11,5	17	18	34	nb
	ER	MOB	x	trübe H ₂ S bitter nb	77	42,8 (auf 0°, 760 mm red.: 14,3 cm ³ H ₂ S/l)	21,4	22	36	55	221,8
		MSO	x	schlammig H ₂ S stark ekelhaft nb	143	63	32,5 (22,5 cm ³ H ₂ S im Liter)	32	62	113	nb

Geremoabo (B) . . . 10° 5' 5", 38° 21' 1200 3,8 Sandst., verkies.	AR	UOb	I; 2	klar fehlend schw. salz. 6,5 getrübt fehlend salzig 5,1	22	15,8	18,0	11	15	17	33,5
		10 m v. U. So	I; 10		48	22,6	30	14	32	61	119
desgl., Restpfütze . . 220 qm 0,5	ER	M 30	x	schlammig modrig bitter nb	Im Liter 23,45 g Verdampfungsrückst., hiervon: 2,075 g Organisches, 13,552 g lösl. in 10 %ig. HCl						
Cococy (Ce) 6° 28' 9", 40° 41' 60—65 2,2 Gn.-Zersatz, und., Splitterschutt	AR	M 50	I; 8	klar fehlend bitter 3,8	212	8,5	13,5	114	135	316	nb
	ER	M 50	x	klar modrig bitter nb	Im Liter 18,721 g Verd.-Rückstd., davon: 1,884 g Organisches, 11,216 g lösl. in 10 %ig. HCl						

1) Abkürzungen der Staaten in () s. Tab. I. — Gr: Granit, Gn: Gneis, und.: undurchlässig, Schl.: schlammig.

2) R: Regenzeit, A, M, E: Anfang, Mitte, Ende.

3) M: Mitte, U: Ufer, So: Sohle, 30 ist Tiefe in Zentimetern u. Oberfl.

4) I; 5: 5 Tage nach Erstregen-Einfall; x: nach x weiteren Regeneinfällen.

Tabelle 3.
 Untersuchungen von Wasser aus „Açudes“ (künstliche Regenseen).

Örtlichkeit (Staat) Lage: s.Br. w.L. Gr. Größe in Ar Tiefe in Mitte m Untergrund ¹⁾	Entnahme-		Art und Alter des Açude- inhaltes ⁴⁾	Aussehen Geruch Geschmack pH-Wert	Gehalt in mg/l						KMnO ₄ - Verbrauch mg/l (wie Tab. 1)
	Zeit ²⁾	Ort ³⁾			Cl	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	
					(Auf ganze mg abgerundetes Mittel aus je 3—5 Proben)						
Irara (B) 12° 4', 38° 40' 15—18 1,8 Granitzersatz, und.	AR	U, Ob	I; 3	klar fehlt frisch 6,4	55	15,5	18	33	14	55	18,5
desgl.	2 Mon. später	id	alt	trübe modrig salz. bitt. 4,7	322	45	32	72	18	84	144
desgl.	noch 3 Mon. später	id	id x	trübe modrig bitter 3,5	1228	116,6	55	186	32	142	544,5
					x Seit AR 335 mm Regeneinfall, 450 (korr.) Verdunstung						

desgl. (Restpfütze)	noch 6 Mon. später	id "	id x	schlammig stinkend ekelhaft 3,8	Im L: 235 g Unlös., 14,65 g Cl, 12,4 g Organisches x Seit AR 750 mm Regeneinfall, 680 mm (korr.) Verdunstung						
Tucano (B) 11° 0', 38° 42' 125 über 4 m Verkies. Sandst. desgl.	AR desgl. ER	U, Ob M, Sohle 10 m v. Uf, Soh	I:8 x	klar fehlt frisch 6,5 dgl. (pH: nb) milchig faulig bitter 4,4	38 88 86,4	23,5 37,5 220,5	11 44 104	44 83 188	19 36 113	39 94 274	15,5 kein 385,8
					x Seit AR: 682 mm Regenzufluß, 555 mm (korr.) Verdunstung wiederholt Zufluß vom Oberflächen-Ablauf (18 ccm H ₂ S im Liter)						

Simão Dias (Sergipe)	Entnahme von AR bis ER: 6 Pro- ben in 20tägigen Abständen, 10 m vom Seerande, 20 cm unter der Oberfläche (See verzäunt)	1.	33	18	13	36	18	56	22,3
10° 44' 15", 37° 49' 5"		2.	43	19	22	52	22	81	nb
80—90		3.	49	22,5	21	61	23	84	45,8
3,5		4.	117	31,5	20	77	27	106	73,7
Granitzersatz, und.		5.	68	nb	31	102	38	104	105,5
		6.	77	110	55	85	44	118	88,4

Zwischen: 1. und 3. 230 mm Regen, 195 mm (korr.) Verdunstung
3. und 5. 585 mm Regen, 445 mm (korr.) Verdunstung
5. und 6. 10 mm Regen, 65 mm (korr.) Verdunstung

¹⁾ bis ⁶⁾ siehe bei Tabellen 1 und 2.

kürzester Zeit morastig und durch Fäkalien verunreinigt; außerdem bildet die Sperre in der Regel den Sammelpunkt weit heranfließenden Erosionsschuttes, so daß offenes Wasser bald nur die Ausnahme bildet oder erst wieder in der nächsten anhaltenderen Regenperiode erscheint. Fast alle derartigen Ansammlungen entwickeln aus der Wechselwirkung von organischen Substanzen und Sulfaten aus Auslaugungen erhebliche Mengen von Schwefelwasserstoff. Der Untergrund ist häufig mit dünnen Lagen von Gips und Eisenvitriol, letzterer in bis erbsengroßen Anhäufungen, bedeckt. Eine Auswahl von „Wasser“-Analysen derartiger Açudes bringt die Tab. 3 (S. 58/59).

2. Barragens; Stauseen als Kunstbauten.

Wie einleitende angedeutet, sammeln diese Kunstbauten das Wasser perennierender Flüsse; vom bei Erbauung beabsichtigten Hauptzwecke, der abgemessenen und planmäßigen Verteilung des gesammelten Wassers auf geeignetes Pflanzungsland, ist das DG., trotz größter Anstrengungen der Behörden, noch sehr weit entfernt, weil der eingeborene Bewohner des NE Brasiliens beim ersten Anzeichen eines Dürrejahres (Verspätung des Regeneinsatzes im März, s. o.) nach dem regenreicheren W oder S nomadisiert, Einwanderer aber trotz aller Werbung nicht zu bekommen sind¹⁾. Die vornehmlichste Benutzung des Sperrenwassers ist bis heute die als Getränk.

Weil tiefe zur Anlage einer Staumauer geeignete Täler im DG. äußerst selten sind, auch das Sohlengefälle der zu stauenden Wasserläufe nur ziemlich mäßig ist²⁾, so ist die Oberfläche der Stauseen im Vergleich zum Wasserinhalt ziemlich groß; leider konnten nur bei sehr wenigen Sperren genaue Zahlen über dieses Verhältnis ermittelt werden. Die Folgen der großen Freioberfläche ist ein sehr bedeutender Verlust durch Verdunstung, so daß das Wasser bald seine ursprüngliche Beschaffenheit und Zusammensetzung einbüßt. Aus einer sehr großen Reihe von Beobachtungen hat die IFOCS. dem Verf. 1,65 m als Maß der jährlichen Verdunstung aus Staubecken angegeben; aus mehreren je 2 Monate währenden Beobachtungen an der Sperre „do Sacco“ im Bezirk Villa Bella (Pernambuco) während extremer Trockenheit würde

¹⁾ Ernst genommen sein wollende Volksvertreter reden einer Totalverschiebung der hinterländischen Bevölkerung (rund 3000000 Menschen) nach immerfeuchten Teilen des Landes das Wort!

²⁾ In dem schon durch seinen Namen Itapicurú (der „dahinrasende“) gekennzeichneten raschesten Fluß beträgt im Unterlauf (ab Sipó unter 11° 6' s. Br., 38° 30' w. L.) das Gefälle 1:1000; in dem Teilstück des Mittellaufes von Sipó bis zum 40. ° w. L. beträgt das Gefälle auf 225 km 224 m — Aneroidmessungen des Verf. —, also mit 1:922 nur sehr wenig mehr. Die übrigen besuchten Flüsse haben bedeutend weniger Gefälle in Mittel- und Unterlauf. Die Oberlaufgefälle einiger Flößchen wurden zu 1:110 bis 1:30 gefunden.

sich eine Jahreshöhe der Verdunstung von 2,18 m ergeben, wohl ein Maximum. Bei einigen älteren Sperren, welche sich durch Einlagerung von Sinkstoffen in der Verflachung befinden, ergaben sich dem Verf. Jahresverdunstungshöhen von 1,70—1,85 m¹⁾2).

Die Tab. 4 (S. 62/63) gibt die Zusammensetzung einer größeren Reihe von Talsperrenwässern des DG.

Da die meisten Sperren nicht einmal bei der Staustelle hinreichend gegen Tiereintritt — und auch schrankenlosen menschlichen Besuch — abgesperrt sind, auch selbst bei Vorhandensein solcher Einfriedigung ganze Maultiertrupps ohne weiteres an dieser angepflockt werden, so ist der Einfuhr organischer Substanz kein Hindernis geboten; auch dies beweisen die Analysenzahlen. Bei einigen Sperren besorgt wohl die Besetzung durch Fische z. T. eine geringe Wasserreinigung.

d) Wasserlöcher.

Diese werden unterschieden als: „Tanques“, d. h. ausgehauene oder ausgesprengte seichte Vertiefungen in hartem und undurchlässigem Gestein, „Olhos d'agua (Wasseraugen)“, Wasseransammlungen in von der Natur dargebotenen geringen Vertiefungen, unterschieden in Olhos „vivos“, d. h. „lebende Augen“, in Winkeln zwischen aufgerichteten und ungleich weit ausgewitterten Schichtenköpfen, und Olhos „mortos“, d. h. „tote Augen“, in Betten intermittierender Flüsse zurückbleibende Pfützen, endlich „Cacimbas“, in lockeren Schichten außerhalb von Flußbetten gegrabene Vertiefungen.

Wenn es auch „Tanques“ gibt, bei welchen Jahrzehnte währende Verwitterung und Zutritt von Wasserholern bis 1 ar große Näpfe ausarbeiteten, sind die meisten Wasserlöcher doch nur wenige Quadratmeter groß; die „toten“ Wasseraugen sind meist langgestreckt und schmal, die „lebenden“ stellen kleine Nischen oder Trogandeutungen

¹⁾ Die Angaben einer Wildschen Verdunstungswaage sind nach Untersuchungen des Verf. im DG. gegenüber der Wirklichkeit zu groß um 8, 13,5, 19,8 %, verglichen mit der Verdunstung (unter genauest gleichen Umweltbedingungen!) aus quadratischen Schalen von bzw. 0,25, 1,00, 4,00 und mehr Quadratmeter Oberfläche, sowie dem Verhältnis 1:25 zwischen Höhe des Schalenrandes und Schalenseitenlänge. Auf Grund dieser Erfahrung wurden alle an der Wildschen Einrichtung abgelesenen Höhen um $\frac{1}{5}$ gekürzt; mit dieser Kürzung stehen sie als „Korr. Vdstg.“ in der Tab. 4.

²⁾ Die Höchststauhöhe liegt bei den Großsperren zwischen 45 und 19 m, bei den Mittelsperren zwischen 13,5 und 9,5 m; die älteste, durchaus privater Entschlußkraft eines brasilianischen Grundbesitzers zu dankende Talsperre, in ob. Tabelle besonders behandelt, steht auf der „Fazenda do Sacco“ im Distrikt Villa Bella (Pernambuco): bei 3—20 m Breite, 3—8 m Dicke und 68 m Höhe tut sie seit 1857 mit nur sehr geringem Sickerverlust und einer durchschnittlichen Stauhöhe von 47 m ununterbrochen Dienst, bautechnisch besonders interessant, weil sehr erhebliche Teile ihres Mauerwerkes SiO₂-Verkrustungsplatten sind.

Tabelle 4.
Untersuchung von Talsperrenwässern.

Örtlichkeit (Staat) Flußgebiet Größe in ha Größttiefe in m (Geschätzt. Wasser- vorrat in Mill. m ³)	Entnahmezeit Entnahmeort (Bemerk. über Verdunstung)	Art und Alter des Wassers	Aussehen Geruch Geschmack pH-Wert	Gehalt in mg/l						KMnO ₄ - Verbrauch mg/l (s. Tab. I)
				(auf ganze mg abgerundet; Mittel aus je 5—8 Proben)						
				Cl	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	
Jaibara (Ce) Acarahú (lk. Nbnfl.) 85 19 (?)	MT, Mitte, Ob dgl. 1 m dgl. 5 m (tgl. kor.: 12 mm)	alt	getrübt fehlt fade 5,8 Ob 4,8 5 m	114	22	19	14	11	36	55
				118	19	22	16	11	42	38,5
				132	19	33	18	nb	36	66,5
São Gonçalo (Pa) Alto Piranhas 125 26 (?)	MT, Sperre, Ob dgl., 3 m dgl. 2 m üb. So	alt	trübe faulig bitter 4,5 Ob nb 3 m 3,2 So	337	45	32	117	nb	63	175
				421	48	51	108	28	81	119
				628	116	73	228	32	73	455
Cachoeira (Pe, Westen) Pontal 10,2 9 (0,89; anfangs)	AT, Mitte, Ob	neu	klar fehlt frisch 6,5	86	17	45	107	nb	nb	nb

MT, Mitte, Ob (nach 300 mm Verdunstung)	3 Mon. alt	getrübt faded	100	16	38	113	45	62	78
ET, Mitte, Ob	7 Mon. alt	faded nb milchig (?) salzig 4,8 desgl.	162	44	29	173	42	63	85
(nach 850 mm — korr. — Verd.) ET, Mitte, 6,5 m u. Obfl.	desgl.		622	133	54	321	nb	nb	66
AT, Mitte, Ob (wegen a—d s. *)	alt	klar fehlt frisch nb	83 a) 82 b) 88 c) 91 d) 115	44 44 43 42 48	18 19 19 22 25	188 179 182 177 182	74 73 70 69 66	56 55 49 51 nb	38 101 nb 88 65
MT dgl. n. 500 mm (korr.) Verdunst.		desgl.	b) 102 d) 320	47 68	33 38	180 222	77 82	38 50	nb 44,5
ET dgl. n. 1400 mm (korr.) Verdunst.		desgl.	b) 122 d) 446	49 88	45 49	263 283	92	48 verloren	60,5
dgl. n. 2900 mm (korr.) Verdunst. u. 280 mm Regen		desgl.	b) 284 d) 557	65 92	66 82	230 184	89 84	48 61	38 nb

*) Es befanden sich die Meßstellen a) 5 m, b) 11 m, c) 16 m, d) 30 m unter Seespiegel.

dar, Cacimbas erhalten selten mehr als 1,5 m Durchmesser. Offenes Wasser von mehr als 0,3 m Tiefe ist ebenso selten wie eine Fassung von mehr als 2—3000 l. Wir haben hier noch zu bemerken, daß Cacimbas keine Brunnen nach Art der in vielen Erdteilen (und auch in ganz Brasilien) etwa im Dünenlande gegrabenen Vertiefungen sind, welche nur Seihwasser zeigen: es sind vielmehr meist an Stelle altersschwacher oder abgestorbener Bromelieenhorste [3] angelegte Vertiefungen zwischen ausgedehnten Verkiegelungsarealen; der Boden ist recht weit verkieselt, also wasserdicht, die verkrustete Umgebung gewährleistet einen mäßigen oberflächlichen Zulauf von Wasser; die Cacimbas sollen in erster Linie Regenwasser, subsidiär Oberflächen-Ablaufwasser sammeln; daneben werden sie natürlich vielfach auch Seihwasser führen. In die Olhos d'agua gerät auch offen ablaufendes Wasser aus Schichtenfugen sowie Quellwasser.

Die Anzahl der Wasserlöcher im DG. ist recht groß, da sie die billigsten (aber auch mindestwertigen) Hilfsmittel zur Sammlung eines geringen offenen Wasservorrates darstellen; Tanques und Cacimbas sind in erster Linie als Viehtränken gedacht, werden aber auch ohne weiteres von Menschen in Anspruch genommen, obwohl diese die „Wasseraugen“ bevorzugen, selbst wenn sie erst in kilometerweiten Märschen erreicht werden können. Gemeinsam ist allen diesen Wasserstellen ein hoher Gehalt an Chloriden, Sulfaten und Kieselsäure; tonige Verunreinigungen finden sich, wenigstens in nicht von Tieren betretenen Tanques oder Cacimbas, nur am Boden, wohin sie, auch nach einem reichlichen Zufluß bei stärkerem Regen, sehr schnell durch die elektrolytische Wirkung des Salzwasservorrates des Behälters niedergeschlagen werden. Die Salzzufuhr in das Wasserloch erfolgt nur zu einem geringen Teil aus der nächsten Umgebung durch den fallenden Niederschlag aufgelösten Gesteinsbestandteilen, denn der Regen trifft in der Regel entweder stark erhitztes Oberflächengestein, von welchem alsbald mehr verdunstet als frei lösend abfließt, oder aber er trifft auf durch Salz verkrustetes Gestein, auf welchem ein großer Teil festgehalten wird, statt abzufließen. Der bedeutendste Teil der Salzzufuhr stammt vielmehr aus der Auslaugung der die mehr oder weniger senkrechten Wände des Wasserloches bildenden Gesteinspartien steigt das Behälterwasser, so dringt es, auch bei in „festem“ Gestein ausgearbeiteten Tanques, viel eher noch bei den „Cacimbas“, aber auch bei den „Wasseraugen“, tiefer oder weniger tief in die Wände ein und entnimmt dort die löslichen Bestandteile, welche es beim Heruntergehen des Wasserstandes in den Behälter mitnimmt. Verf. konnte diesen Zusammenhang bei 12 in ihrer Umgebung sehr verschiedenen Tanques und Cacimbas dadurch nachweisen, daß er um diese herum in bis auf den Wasserspiegel der Trockenzeit reichenden engen Bohr-

löchern scharf getrockneten Tabaksamen¹⁾ oder Typhasamen²⁾ unterbrachte, deren Verschwemmung auf der Behälteroberfläche unzweideutig nachweisbar wurde; die Verschwemmung trat ausnahmslos erst beim Beginn des Zurückweichens des Behälterwasserspiegels ein. Den Bewohnern des DG. ist durch Erfahrung bekannt, daß Tanques und Cacimbas mit zunehmendem Gebrauchsalter „süßer werdendes“ Wasser sammeln oder enthalten; die Erklärung für diese Erfahrungstatsache fehlt ihnen natürlich; sie ist aus der Auslaugung der der Behälterwand zunächst liegenden Gesteine zu schöpfen.

Einer ähnlichen Auslaugungsbewegung werden wir w. u. bei der Behandlung der Brunnen im DG. erneut begegnen, dort handelt es sich aber um die salzlösende Zufuhr von Grundwasser und nicht wie hier um Löseströmungen aus den obersten z. T. noch sehr lockeren Bodenschichten.

In der Tab. 5 (S. 66/67) sind einige Analysen von Wasser aus Tanques, Olhos d'agua und Cacimbas unter genauer Angabe der Umweltbedingungen und der Entnahmezeit der Proben zusammengestellt.

Ältere, und ziemlich ausgesüßte Wasserlöcher pflegen dann, wenn sie durch Einzäunung dem alsbaldigen Morastigwerden durch Vieheintritt entzogen sind, eine zwar artenarme, aber individuenreiche Pflanzen- und Tiereinwanderung zu bekommen, deren Verfallsreste den Wasserinhalt, wenigstens für den unmittelbaren Genuß, unbrauchbar machen: von Phytoflagellaten wiegt *Euglena*, von Tieren *Apus*, *Dytiscus* und *Culex*, letztere nur im Anfangsstadium, dafür aber um so reichlicher, vor.

B. Grundwasser, Quellen.

Wir bezeichnen mit Range als Grundwasser (Gw.) das im Gestein vorhandene Wasser, welches in flüssiger Form zutage treten kann; das außer diesem Wasser noch im Gestein vorhandene wird als Bodenwasser besonders behandelt werden³⁾.

In den den umfassendsten Teil des DG. bedeckenden Graniten, Gneisen, kristallinen Schiefern und den mit ihnen verbundenen durchweg noch ungenügend untersuchten Durchbruchsgesteinen ist der Gw.-Vorrat sehr gering, wenn auch an sich größer als erwartet worden

¹⁾ Von *Nicotiana latissima* Mill.; Herkunft: Bahia; die Samen sind 0,45—0,55 mm lang, 0,30—0,38 mm breit, durchaus unhygroskopisch und schwimmfähig; beim Trocknen tritt das Samenschalenwachs z. T. aus und vergrößert die Wasserabstoßung.

²⁾ Von *Typha angustata* Bory et Chaub.; Herkunft: Maranhão; die kugelige Fruchtknoten haben 0,37—0,42 mm Durchmesser; sie können ohne weiteres benutzt werden, denn keimfähig sind sie nur in humösen Böden.

³⁾ Die folgenden die Geologie betreffenden Angaben sind zum größten Teil durch die Veröffentlichungen der IFOCS. vermittelt, deren Material, in 25 Jahren von einem großen Mitarbeiterstabe gesammelt, das eines das DG. jeweils nur auf einige Monate bereisenden Einzeluntersuchers, um vieles übersteigt.

Tabelle 5.
Wasser aus „Wasserlöchern“ (Tanques, Olhos d'Agua, Cacimbas).

Belegenheit (Staat) Nebengestein Art des Wasserloches (T, Om, Ov oder C) ¹⁾	Wasservorrat und Art des Wassers Gebrauchsalter der Stelle	Aussehen Geruch Geschmack pH-Wert	In 1 l sind vorhanden mg (abgerundet)					Org. Subst.	
			Cl	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO		
Piranhas (Al) Kompakter Granit T, gesprengt	3—4 cbm Obabl, Rgn, x Jahrzehnte	klar fehlt zml. frisch 4,8	235	83	28	88	41	14,5	
Martins (Rgn) Kreide (?) Sandstein T, natürlich	8 cbm Obabl, Seihw. 5 Jahre (1933)	trübe faded herb 5,4	550	135	40	232	54	11,8	
Itabaiana (Serg.) perm (?) Schiefer T, natürlich	5 cbm Obabl, wen. Quellw, Shw,	milchig erdig adstring. nb	655	184	27	188	45	35,5	
Simao Dias (Serg) Fuge Granit/Sandstein T, ausgegraben	3,5 cbm Shw neu angelegt	schlammig — ? — salzig 3,8	875	nicht bestimmt worden					55,5

Etwas W vom vorhergehenden Granitluft unt. Sandstein Ov	3 cbm Shw neu angelegt	klar fehlt salz.-bitter nb	2350	nicht bestimmt worden	5,20
Vasa-Barris-Bett bei Geremoabo (B) Granit, bankig Om altbekannt	10—15 cbm Shw, Rg nach „Reinigung“	klar fade salzig 4,6	1650	185 nicht bestimmt worden	Spur
40 km östl. von Jatobá (Pe) Tertiär (?) Sande Cacimba desgl.	2,5 cbm Shw frisch gegraben 11 Monate später	milchig stechend salz. 5,5 desgl. PH 4,8	3850 1385	nicht festgestellt werden nicht festgestellt werden	— ? — 23,5
Acary (Rgn) lockerer Granitzersatz Cacimba desgl.	5,5 cbm Shw, Obabl 1 Monat alt 3 Monate später	milchig fade bitter nb zieml. desgl.	4850 985	220 185 125 55 185 52	25,5 55,8

¹⁾ Wegen der Unterschiede zwischen T: Tanques, Om: Olhos mortos, Ov: Olhos vivos, C: Cacimbas s. Text.

²⁾ Obabl: Oberflächliches Ablaufwasser, Shw: Seilwasser, Rg: Regenwasser.

ist; die Gebiete mit weitgehend aufgespaltenen oder gestörten Gesteinen sind gegenüber denen mit durchaus kompakten Gesteinen sehr in der Minderzahl. Mit der relativ größten Wahrscheinlichkeit ist Wasser zu erschließen auf der Trennungsfläche zwischen Gneisen und kristallinen Schiefen; der Zulauf ist sehr gering und das Wasser ist nur für hygienische Zwecke, allenfalls als Tränkenwasser, geeignet.

Gleichfalls sehr geringen Vorrat von Gw. führen die Quarzite des DG., obwohl bei ihnen deutliche Schichtenfugen und Querspalten vorkommen; da sie wegen ihrer Hochlage und ihrer absoluten Kahlheit weder vom Menschen noch vom Vieh betreten werden, hat sich die Arbeit einer Wassererschließung bisher von ihnen fern gehalten¹⁾.

Von den Sandsteingebieten ist das relativ Gw.-ergiebigste das der Serra de Ibiapaba (s. o.) mit mehreren Wasserhorizonten zwischen den Kalken und im allgemeinen wenig zementierten Sandsteinen; für das DG. ist wegen des nach W (Piauhy) geneigten Einfallens aus der Wasseransammlung nichts zu gewinnen. Die an manchem Orte auf nur wenige Hunderte von Quadratmetern reduzierten Sandsteinschollen südl. des S. Francisco, namentlich zwischen Piranhas und Jatobá, sind fast frei von Gw.

Seit ihrer Einrichtung im Jahre 1910 hat die IFOCS. durch ihre Technische Abteilung im DG. zwischen den Isohyeten von 20/40 und 40/60 cm 244 Bohrungen niedergebracht; außerdem mögen im DG. noch etwa 60 Brunnen (nur von Privaten oder Gemeinden hergestellt) vorhanden sein, außerdem sind (seit 1918, seit die Kenntnis davon in das nordöstl. Hinterland von Brasilien kam) einige Rammbrunnen (hier Norton-Brunnen genannt) abgesunken worden; von letzteren wurde keiner auf dauernd fließendes Wasser fündig²⁾.

¹⁾ Die quarzitischen Berge in Sergipe, z. T. außerhalb des DG. (Miaba- und Itabaianahöhen), entlassen zwar eine Reihe von annähernd stetigen Bächlein; deren Wasser ist aber restlos unmittelbares Niederschlagswasser aus Regen, Nebel und Tau, echte Gw.-Austritte sind sehr selten daselbst.

²⁾ Die 244 Bohrungen verteilen sich folgendermaßen:

Gebiet	Gesamt- zahl	Erfolgreich, mit		Erfolg- los
		gutem	minder- wertigem ¹⁾	
		Wasser		
Gneis, Granit, kristallinische Schiefer, ...	189	84	58	47
Quarzit und Quarzitschiefer . .	11	2	2	7
Sandstein (mit Kalk, Konglomerat)	44	19	22	3
Insgesamt, ...	244	105	82	57
Entsprechend %	—	43	33,6	23,4

¹⁾ Sollte heißen: Nur für hygienische oder Tränckzwecke gut.

... Wasser aus Brunnen und Quellen.

Belegenheit (Staat) (Eigentumsverhältnis)	Teufe m	Durch- messer cm	Durchfahren m		Wasserstand ab Mundloch m	Stündl. Lieferung in l	Gehalt des Wassers in mg/l an		
			Zersatz	Festes Gestein			Cl	Fe ₂ O ₃	CaO
I. a) Bohrlöcher im Granit, Gneis, kristalliner Schiefer.									
Piranhas (Al) (Gemeindebrunnen)	17,00	25	7,50	9,50	6,50	1500	55	62	107
desgl.	37,90	25	8,80	29,10	37,10	250	355	115	228 ¹⁾
Tacarátú b. Jatobá (Pe) (Privat)	52,00	25	29,00	23,00	33,00	2800	38	89	83
Petrolina (Pe) (Gemeindebrunnen)	30,00	25	21,50	8,50	15,60	4500	28	140	320
Canindé (Ce) (Ortsbrunnen)	52,00	25	33,50	18,50	44,00	1800	115	185	282
Pao dos Ferros (Rgn) (Farmbrunnen)	47,00	25	17,50	29,50	6,50	2500	220	55	450
Acary (Rgn) (Ortsbrunnen)	38,80	25	8,20	30,60	11,60	1100	3500	650	425
(ungenießbar)									
b) Bohrlöcher im Quarzit.									
Cajazeira (Pa) (Ortsbrunnen)	45,00	25	5,50	39,50	11,00	3800	265	nb	nb
Soledade (Pa) (Ortsbrunnen)	26,70	25	8,50	18,20	22,80	750	1555	327	310
c) Bohrlöcher in Kreide-Sandsteinen und -schiefern.									
Tacarátú/Jatobá (Pe) (Farmbrunnen)	53,50	25	41,00	12,50	33,00	1850	285	184	155
	23,60	25	15,50	8,10	11,50	3000	450	300	230
	83,00	25	65,30	17,70	55,80	400	1550	65	415
	135,70	25	—?	—?	115,00	1100	2483	405	220
	56,60	25	28,30	28,30	17,50	4000	3250	55	855
(kaum genießbar)									
II. Gegrabene oder gesprengte Brunnen. a) In Granit, Gneis, kristallinem Schiefer.									
Tauhá (Ce) (Ortsbrunnen)	15,00	150	10,00	5,00	12,50	2320	135	55	285
Cococy (Ce) (Ortsbrunnen)	22,60	180	4,50	17,50	6,50	—?	65	200	153
Ouricury (Pe) (Ortsbrunnen)	47,00	250	22,30	24,70	14,50	4000	885	162	382
b) In Kreide-Sandstein.									
Floresta (Pe) (Farmbrunnen)	33,00	160	14,50	18,50	23,00	1650	3850	328	310
desgl., 450 m entfernt (Farmbrunnen)	25,50	160	10,80	14,70	23,00	600	65	38	295
(ungenießbar)									
III. Rammburgen (Nortonbrunnen); im Sandstein.									
Alexandria (Pe) (Farmbrunnen)	16,10	12	—?	—?	7,50	380	622	168	315
¹⁾ 110 m vom I. Bohrloch entfernt.									

¹⁾ 110 m vom I. Bohrloch entfernt.

In der Tab. 6 (S. 69) sind einige an Bohrlöchern und Brunnen des DG. erhobene Befunde zusammengestellt. Die Angaben des durchteuften Gesteins verdankt Verf. der IFOCS., die Literzahlen für die Lieferung/Std. sind eher Höchst- als Durchschnittszahlen, gewonnen nach längerem Stillstande des Schöpfungsbetriebes. Die mg/l-Gehalte sind Mittel aus in der Regel 6—10 um einige Tage auseinanderliegenden Beobachtungen. Im allgemeinen ist festgestellt worden, daß sowohl die Menge als die Beschaffenheit des geförderten Wassers in ziemlich weiten Grenzen schwanken kann, auch innerhalb derselben Jahreszeit, wo also keine Abhängigkeit von fehlenden oder fallenden Niederschlägen im Brunnen-einzugsgebiete auffindbar ist. Daß die mangelhaft werdende Wasserbeschaffenheit keinen Einfluß auf seine Benutzung durch Mensch und Vieh hat, wurde bereits oben angedeutet.

Quellen.

Würde man den von den geologischen Schriften als „bequemsten und einfachsten“ bezeichneten Weg zur Aufsuchung von Quellen einschlagen, nämlich „die Verfolgung der offenen Wasserläufe in alle Verzweigungen hinein“, so könnte man im DG. des NE. Brasiliens wochenlang herumreiten, ohne auch nur ein einziges Mal auf eine unzweifelhaft „echte Quelle“ gestoßen zu sein. Sicher werden manche Olhos d'agua oder Tanques (s. o.) durch Quellen bereichert, sicher auch mancher Regensee, der Nachweis ist indes nicht zu erbringen. Das gilt auch für den Größtteil der als „Vazantes“ bezeichneten, oft mehrere hundert Quadratmeter einnehmenden Bodendurchfeuchtungen, welche in anderen Erdgebieten eher als nicht Quellenaustritte anzuzeigen pflegen: Räumt man eine derartige Vazantepfanne bis auf das feste Gestein aus, so bleibt der Napf in 98 von 100 Fällen dauernd leer, weil die anscheinende Quelle nicht vorhanden ist. Kalktuffablagerungen, Eisenhydroxydschichten als Quellenanzeigen werden im DG. Brasiliens vergeblich gesucht, oder aber die Eisenablagerungen sind Bodenverkrustungen durchaus verschiedener Entstehungsursache. Das Gesagte gilt natürlich nur für den in unsere Betrachtung allein aufgenommenen Teil des DG. mit der geringsten Jahresregenhöhe; in dem mit reichlicheren Regen belegten größeren Teil des Nordostens sind, wie aus den öfters vorkommenden indianischen Bezeichnungen für „Quelle“: *aporá*, *yguara*, *igaripy*, welche erfahrungsgemäß stets richtig beigelegt worden sind, zu schließen ist, echte Quellen zu finden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an den sehr wenigen echten Quellen des innersten DG., deren Verf. habhaft werden konnte, sind in die Tab. 7 (S. 71) aufgenommen; hierin finden sich 2 Vorkommen, deren Vorbruchstemperatur ziemlich weit über die Temperatur der Umgebung hinausgeht.

Tabelle 7.
Echte Quellen.

Belegenheit (Staat) Nebengestein Art der Quelle Schicksal der Quelle	Beobach- tungszeit (Abkürz. s. Tab. 1)	Temp. am Vor- bruch	In 1 Quellwasser waren vorhanden mg				
			Liefermenge 1 je Min.	CO ₂ (Restwerte)	Cl	Fe ₂ O ₃	SiO ₂ CaO SO ₃
Piranhas (Al)	MT	17,5	12,5	11,5	33,2	18,5	11,1 225,1 78,3
Bank. verkies. Sandstein	AR	17,2	18,8	11,9	45,7	22,8	— ? — 175,7 — ? —
Aufsteigende Schichtquelle	MR	16,9	85—90	— ? —	33,5	48,2	— ? — 232,2 65,3
Versiegt 120 m abwärts	ER	17,2	45—50	44,4	52,0	39,7	22,8 318,5 55,0
Cococy (Ce)	MT	18,4	30—32	nb	106,5	22,8	17,5 185,0 62,1
Bankig. Gneis	AR	17,8	90—100	nb	88,8	45,5	nb 329,0 78,0
Aufsteigende Spaltenquelle	MR	19,5	160—165	35,5	72,5	23,5	32,5 284,4 nb
Ursprung des Jucábaches	ER	18,8	65—68	38,5	118,5	45,5	18,6 440,0 nb
Martins (Rgn)	MT	22,5	15,5	— ? —	165,5	82,2	nb 385,5 nb
Kreide (?), Kalkstein	AR	21,9	6,5	20,0	255,5	72,8	26,5 294,6 67,4
Absteigende Spaltenquelle	ER	21,7	60—62	28,5	282,4	101,8	nb 384,5 55,5
Riacho Monteiro (Pa)	MT	33,5	12—15	38,8	155,2	48,5	nb 444,8 nb
Granit	ET						
Spaltenquelle	ET						
Versiegt 50 m unter Vorbruch	MR	33,1	135—140	65,0	85,0	145,5	44,5 395,0 nb
Fonte do Riacho (Ba)	MT	44,6	65—70	— ? —	65,5	68,9	23,6 663,5 84,1
Perm (?) Schiefer	MR	43,9	150—155	85,5	373,5	188,5	65,8 483,7 nb
Aufsteigende Schichtenquelle							

versiegt, Kalkablagerungen um Quelloffnung

Zusammenfassung.

Aus dem einen Teil der Nordoststaaten Brasiliens bildenden Dürregebiet werden die offenen und als Grundwasser vorhandenen Wässer untersucht. Behandelt werden: Perennierende und nur zeitweilig fließende Wasserläufe, natürliche und künstliche Regenseen, unter letzteren die kunstlos errichteten und die Talsperren, die verschiedenen Arten der Wasserlöcher, das Vorkommen des Grundwassers und die sehr seltenen Quellen. Von typischen Vertretern dieser Vorkommen werden Wasseranalysen, zu verschiedenen Zeiten des Jahres gewonnen, zusammengestellt.

Literaturverzeichnis.

1. Veröffentlichungen der IFOCS: a) Crandall, Geographia, geologia, supprimento d'agua, transporte e açudagem nos Estados da Parahyba, Rio Grande do Norte e Ceará. Rio 1910 (Serie I; D, E, G der Veröffentlichungen der IFOCS.) — b) Raymundo Pereira da Silva, Estudos e trabalhos relativos aos Estados da Parahyba e Rio Grando do Norte. Rio 1910 (I; E). — c) Açudes (ohne Autorenangaben). Rio 1912—1915 (II; H). — d) Small, Geologia e supprimento d'agua subterranea no Ceará e em parte do Piauhy. Rio 1915. (I; D). — e) Sopper, Geologia e supprimento d'agua subterranea no Eastado de Sergipe e no nordeste da Bahia. Rio 1915 (I; D).

NB.: Die auf andere Staaten bezüglichen Untersuchungen sind zur Zeit im Druck. Herausgeber: Ministerio da Viação e Obras Publicas, Rio.

2. J. Caspar Branner, Resumo da Geologia do Brasil. Engl. als Nr. 2, Vol. 30 der Veröffentlichungen der Geological Society of America, 1920. Washington, D. C.; portugiesisch ebenda 1922. — 3. Freise, Bodenverkrustungen in Brasilien. In: Zeitschr. f. Geomorphologie 10, 1936, Heft 5 (zur Zeit noch in Druck). — Derselbe, Brasilianische Zuckerhutberge. In: Zeitschr. f. Geomorphologie 8, 1933, 49ff.

Die Veränderungen im Chemismus der Eruptivgesteine durch die Verwitterung.

Von Gottfried Großer, Dresden.

I. Granit.

1. Mitteilung¹⁾.

Mit 56 Abbildungen im Text und einem Deckblatt.

Inhaltsübersicht.

Allgemeiner Teil: S. 74—103. Die Berechnungsverfahren, S. 74. — Das Berechnungsverfahren Aug. Strengs, S. 74. — Das „konstante Oxyd“, S. 75. — Die „Reihungszahlen“ (R.-Z.), S. 76. — Das Reihungsbild (R.-B.), S. 76. — Einige Beispiele, S. 77. — Einfluß des Analysenfehlers auf die Zuverlässigkeit der R.-Z., S. 79. — Die „Breite“ der Marken für die einzelnen Elemente im R.-B., S. 80. — Einfluß von Unregelmäßigkeiten in der Verteilung der Elemente im Gestein auf die Zuverlässigkeit der R.-Z., S. 81. — Das Zeichnen des R.-B., S. 82. — Die Berechnung von Mittelwerten aus Analysen von Verwitterungsprodukten und den Analysen der zugehörigen frischen Gesteine, S. 83. — Beispiel zur Bildung von Mittelwerten (Granit Wüste Schellal nach E. Blanck), S. 83. — Die Lage der Marke des Mittelwertes für ein Element zu den Marken der Einzelwerte im R.-B., S. 84.

Die Vorteile der R.-Z. und besonders der R.-B. gegenüber anderen Verfahren zur Berechnung und Darstellung der Art und des Grades chemischer Verwitterung, S. 85. — Die Berechnung der prozentualen Verluste nach Streng mit Hilfe der R.-Z., S. 87. — Das Ablesen der prozentualen Verluste nach Streng vom R.-B. im Einzelfall (S. 88) und bei Reihenuntersuchungen [Deckblatt], S. 89. — Erläuterung des Ableseverfahrens mit Hilfe des Deckblattes an vier Beispielen (Abb. 6a bis 6d), S. 89. — Der „konstante Punkt“, S. 93 (87). — Bestimmung des „konstanten Punktes“ durch Kombination quantitativ-chemischer mit quantitativ-mineralogischer Analyse, S. 93. — „Weiterverwitterung“, S. 94. — Ein Beispiel hierzu (Andesit von Java nach E. Blanck und E. v. Oldershausen), S. 95. — Der Wechsel in der „Angreifbarkeit“, S. 98. — Das Verhalten des Titans bei der chemischen Verwitterung, S. 99.

Die Auswahl der Analysen, S. 100. — Die Granite, S. 101. — Die übrigen Eruptivgesteine, S. 101. — Die Voraussetzungen, die bei chemisch-analytischen Untersuchungen von Verwitterungsprofilen erfüllt sein müssen, S. 101. — Zu den folgenden „Profilen“, S. 101. — Das Profil von *Altmittweida*, S. 102. — Der Analytiker, S. 102.

Besonderer Teil: S. 103—203. Lammersdorf, S. 103. — Schenkenberg bei Lindenfels II, S. 106. — Schenkenberg bei Lindenfels III, S. 109. — Schenkenberg bei Lindenfels I, S. 111. — Großsachsen, S. 113. — Eisenbach, S. 119. — Wittichen, S. 120. — Moolbronn, S. 123. — Ottenhöfen, S. 128. — Hirzberg, S. 131. — Büblesäge, S. 135. — Diescheneck, S. 137. — Nordöstl. St. Peter, S. 139. — Westl. St. Peter, S. 141. — Wurmberg, S. 143. — Schierke, S. 150. — Königsberg-Harz (Mittel), S. 153. — Königsberg-Harz (unter Moor), S. 156. — Brocken, S. 158. — Gruhebeck, S. 159. — Luisenburg, S. 161. — Hauzenberg, S. 165. — Waldheim, S. 168. — Schönberg, S. 171. — Mittweida, S. 172. — Altmittweida, S. 174. — Adolphshütte, S. 176. — Öhna, S. 177. — Gießhübl, S. 179.

Zinnwald, S. 183. — Neu-Ragoczi, S. 185. — Trothaer Fels, S. 189. — Muldenstein, S. 192. — Auerberg, S. 194. — Ravenskopf, S. 195.

Stremmes Mittel für „normale Verwitterung“, „Moorzersetzung“ und „Kaolinisierung“, S. 196.

Anmerkungen, S. 204—209.

Literaturverzeichnis, S. 210—216.

In einer „1. Mitteilung über den Basalt des Wacheberges bei Taubenheim an der Spree (Oberlausitz)“ habe ich 1932 die bekannteren Verfahren zur Berechnung und graphischen Darstellung des Grades und der Art der chemischen Verwitterung von Gesteinen an Hand von sechs Analysen verschieden stark zersetzter Proben jenes Basaltes gegenüber gestellt. Es ergab sich, daß nur wenige Verfahren allgemein brauchbar sind.

Das beste ist ohne Zweifel das von mir als das Strengsche²⁾ bezeichnete der Umrechnung der Analyse eines Verwitterungsproduktes unter der Annahme, daß ein Oxyd unberührt geblieben ist. Allerdings ergeben sich bei der Wahl dieses „konstanten“ Oxydes fast immer Schwierigkeiten.

In vielen Fällen hat man die Tonerde als unverändert angesehen. Bereits 1845 hat L. Ebelmen diese Annahme seinen Untersuchungen über die Verwitterung verschiedener Basalte zugrunde gelegt. 1879 betrachtet J. Roth bei den zahlreichen Umrechnungen zersetzter Mineralien und Gesteine in der „Allgemeinen und chemischen Geologie“, „wie üblich“ die Tonerde als konstant, fügt allerdings z. B. bei den Ausführungen über die „einfache Verwitterung“ des Orthoklases ausdrücklich hinzu, daß dies „streng genommen nicht der Fall ist“ (S. 142). In neuester Zeit setzt sich vor allem R. Ganßen (1934) wieder dafür ein. Nichtsdestoweniger hat die Erfahrung gelehrt, daß auch Al_2O_3 wandern kann (E. Ramann, H. Harrassowitz, M. Gschwind und P. Niggli, H. Stremme u. a.); und da sich ein Oxyd, das zwar meist außerordentlich widerstandsfähig ist, in einigen von vornherein mit Sicherheit niemals festzustellenden Fällen diese Eigenschaft aber nicht besitzt, als allgemeine Bezugsgröße nicht eignet, haben einige Forscher ganz schematisch immer dasjenige von den wesentlicheren Oxyden dazu verwandt, das in dem betroffenen Verwitterungsprodukte am

stärksten angereichert worden ist. Doch ist auch dieser Weg im Hinblick auf die besonders in weiter fortgeschrittenen Stadien der Zersetzung immer wirksamer werdenden Sorptionskräfte³⁾ und im Hinblick auf die Möglichkeit der Zuwanderung gelöster Salze und ihrer Ausfällung in dem untersuchten Verwitterungsprodukt (Einkieselung, Karbonatisierung, Ortsteinbildung usw.) nicht allgemein zu empfehlen.

Es bleibt deshalb nichts anderes übrig, als in jedem Einzelfalle das unverändert gebliebene Oxyd zu bestimmen. Anhaltspunkte dafür lassen sich gewinnen durch eingehende Untersuchung der einzelnen Profilstufen im Gelände und unter dem Mikroskop. Ebenso wird die ungefähr gleichmäßig starke Anreicherung mehrerer Hauptoxyde vielfach ein Kennzeichen für deren besondere Widerstandsfähigkeit sein.

Mit unbedingter Sicherheit läßt sich freilich das konstante Oxyd solange nicht angeben, als nicht zugleich auch die den Verwitterungsprodukten entströmenden Lösungen untersucht werden können. Mit welchen Schwierigkeiten jedoch derartige Untersuchungen verknüpft sind, geht aus der hinreichend bekannten Arbeit von M. Dittrich über „*Die chemischen Beziehungen zwischen den Quellwässern und ihren Ursprungsgesteinen*“ (1901a) klar hervor. Wenn auch im großen und ganzen die Elemente im Wasser vorherrschen, welche im Verwitterungsprodukt im Vergleich zum frischen Gestein verringert erscheinen, so ist diese Ergänzung, wie später (S. 114) noch gezeigt werden wird, recht unvollkommen.

Auch Versuche mit Lysimetern in der Art, daß das Gestein in vorbereitete Gefäße gebracht wurde, sind infolge der von den natürlichen stark abweichenden Bedingungen wenig geeignet, als Grundlage für quantitative Vergleiche zu dienen. Zur Zeit werden Versuche angestellt, die Zusammensetzung der abfließenden Verwitterungslösungen mit Hilfe von Lysimetern im anstehenden Gestein zu ermitteln. Darüber soll später an anderer Stelle berichtet werden.

In vielen Fällen wird es überhaupt kein „konstantes Oxyd“ geben, sondern bald jedes Element Verluste erlitten, bald nur ein Teil der Elemente verloren und ein Teil durch Zufuhr aus anderen Stufen oder aus der weiteren Umgebung des Profiles gewonnen haben. In solchen Fällen ist — genau genommen — eine Berechnung der Verluste nach dem üblichen Strengschen (oder auch nach einem anderen der bisher gebräuchlichen) Verfahren überhaupt nicht möglich.

Auf jeden Fall richtig ist an dem Ergebnis der Strengschen Berechnung die Reihenfolge⁴⁾, in welche man die Oxyde nach der Höhe der Verluste bringen kann. Wenn sich also z. B. unter der Annahme, daß die Tonerde nicht angegriffen worden ist, für SiO_2 25 %, für K_2O 30 %, für Na_2O 50 % und für CaO 75 % Verlust ergeben, bezogen auf den ursprünglichen Gehalt an jedem dieser Oxyde, dann

hat unter allen Umständen CaO mehr eingebüßt als Na_2O , K_2O und SiO_2 und Na_2O unter allen Umständen mehr als K_2O und SiO_2 , d. h. die errechnete Reihenfolge:

$\text{Verlust SiO}_2 < \text{Verlust K}_2\text{O} < \text{Verlust Na}_2\text{O} < \text{Verlust CaO}$ entspricht dem Vorgang in der Natur auch dann, wenn die Tonerde auch beweglich geworden sein sollte. Das Verhältnis der Verluste der einzelnen Oxyde untereinander steht hingegen nicht absolut fest, sondern ändert sich mit dem gewählten Bezugsoxyd⁵⁾.

Diese Reihenfolge der Oxyde ist tatsächlich das einzige, was man ohne weitere Anhaltspunkte Bauschanalysen von Verwitterungsprodukten und ihrem Ursprungsgestein mit Sicherheit entnehmen kann. Sie läßt sich nun bereits mit einem wesentlich geringeren Aufwand an Rechenwerk und Zeit als beim Strengschen Verfahren gewinnen:

Man dividiert die Zahlen (Gewichtsprozente) für die einzelnen Oxyde im Verwitterungsprodukt durch die entsprechenden Zahlen⁶⁾ des frischen Gesteins. Sind also im Ursprungsgestein $a\%$ eines Oxydes und $b\%$ eines anderen Oxydes vorhanden, im Verwitterungsprodukt $a'\%$ vom ersten und $b'\%$ vom zweiten Oxyd, dann sind nur die Quotienten a'/a und b'/b zu bilden (vgl. z. B. Tab. 1 S. 78!). Ich nenne diese Quotienten im Hinblick auf ihre Bedeutung Reihungsquotienten⁷⁾ oder Reihungszahlen, abgekürzt R.-Z.

Aus noch darzulegenden Gründen werden sie immer auf 3 Ziffern genau (also z. B. 105, 10,5, 1,05, 0,105) angegeben, obwohl damit die wirkliche Genauigkeitsgrenze meist weit überschritten wird.

In bezug auf das Eisen ist zu beachten, daß man nicht nur die R.-Z. für Fe_2O_3 und FeO bildet, deren Stellung im R.-B. über die erfolgten Verschiebungen im Verhältnis dieser Oxyde und damit über die Veränderungen im Oxydationsgrade des Fe Auskunft gibt, sondern auch für die Summe beider. Man rechnet zweckmäßigerweise die Zahlen für FeO durch Erweitern mit 1,11 in Fe_2O_3 um und bildet sodann die R.-Z. für die Gesamtsumme des Eisens, im folgenden $\text{Fe}_2\text{O}_3\Sigma$ genannt. Wegen der Unsicherheit in der Trennung der Alkalien in vielen älteren Analysen und ihrer chemischen Ähnlichkeit habe ich außer den R.-Z. für K_2O und Na_2O auch noch diejenige für die Summe Alk_2O berechnet.

Die R.-Z. werden auf einer Geraden mit geeignetem Maßstabe (geeignet insofern, als er gestatten soll, möglichst alle R.-Z. maßstäblich darzustellen) aufgetragen (vgl. z. B. Abb. 1a S. 77!). Das dem Nullpunkt dieses Maßstabes am nächsten gelegene Oxyd hat die größten, das entfernteste Oxyd die geringsten Verluste erlitten bzw. durch Zufuhr von Lösungen des betroffenen Elementes seinen Bestand über den ursprünglichen hinaus vergrößert. Diese Diagramme werden als

Reihungsdiagramme oder Reihungsbilder bezeichnet und im folgenden mit R.-B. abgekürzt.

Zur Vereinfachung der Diagramme und zur Erhöhung der Übersichtlichkeit habe ich in den R.-B. über den Marken nicht die Oxyde, sondern die Namen der Elemente geschrieben: für SiO_2 also Si, für K_2O K usw. Nur in den seltenen Fällen, wo eine Element in verschiedenen Wertigkeitsstufen zugleich auftritt — S und SO_3 , C und CO_2 — wird die ganze Formel angegeben. Meist ist auch in den Erläuterungen zu den R.-B. von Si, Al, Fe usw. die Rede, wenn die Oxyde SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 usw. gemeint sind. Aus dem Zusammenhange geht ja immer klar hervor, ob ausnahmsweise einmal von einem Elemente selbst gesprochen wird.



Abb. 1a. **Rhyolith**, Dubrinics (Tschechoslowakei); nach L. Petrik 1910.

In Abb. 1a (vgl. Tab. I S. 78) ist in der eben beschriebenen Weise die Verwitterung eines (bereits stark angegriffenen) Rhyoliths von Dubrinics in Ungarn (L. Petrik 1910) dargestellt worden. Die Si-Marke steht am weitesten rechts; die Kieselsäure ist hier also das widerstandsfähigste Oxyd, sogar noch widerstandsfähiger als das sonst bereits in den allerersten Anfangsstadien der Verwitterung angereicherte

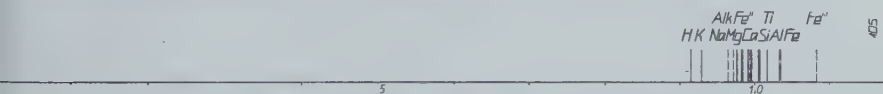


Abb. 1b. **Basalt** (Sonnenbrenner), Vogelsberg; nach F. Tannhäuser 1910.

H_2O . Vom K hingegen ist im Verwitterungsprodukt nur noch ein verhältnismäßig geringer Rest vorhanden. Ganz allgemein kann man jedenfalls sagen, daß bei der Verwitterung dieses Liparits im Bestand der Oxyde wesentliche Verschiebungen erfolgt sind; wir haben ein stark entwickeltes R.-B. vor uns.



Abb. 1c. **Gneis**, San Vittore-Lumino, Misox; nach P. Niggli 1925.

Zum Vergleich werden in Abb. 1b und 1c (vgl. Tab. I S. 78) zwei noch unentwickelte Diagramme wiedergegeben. Die Marken für die einzelnen Oxyde stehen auf engstem Raume dicht gedrängt bei einander, d. h. sowohl die Zersetzung des Basaltes aus dem Vogelsberg (F. Tannhäuser 1910), als auch diejenige des Gneises von San Vittore-Lumino, Misox (P. Niggli 1925) hat — nur nach den Ana-

Tabelle 1.

R.-Z. für die in den Abb. 1a, 1b und 1c dargestellten Gesteine (1a: Rhyolith, Dubrinics [Weiterverwitterung!]. 1b: Basalt, Vogelsberg [Sonnenbrenner]. 1c: Gneis, Misox, Graubünden). a = frisch, a' = verwittert.

	1a			1b			1c		
	a	a'	R.-Z.	a	a'	R.-Z.	a	a'	R.-Z.
SiO ₂ . .	68,02	77,31	1,135	42,17	41,81	0,992	70,55	69,90	0,989
Al ₂ O ₃ . .	17,21	15,46	0,897	10,81	10,90	1,007	14,64	14,40	0,984
Fe ₂ O ₃ . .	1,22	0,47	0,385	9,20	9,97	1,084	1,52	2,16	1,42
FeO . .	.	.	.	6,52	6,34	0,971	1,71	0,98	0,573
Fe ₂ O ₃ Σ . .	1,22	0,47	0,385	16,45	17,01	1,035	3,42	3,25	0,951
MnO . .	.	.	.	.	.	.	0,04	0,04	(1,0)
MgO . .	0,48	0,14	0,292	11,85	11,67	0,984	0,52	0,52	1,00
CaO . .	1,19	0,38	0,319	13,55	13,45	0,992	2,53	2,42	0,956
Na ₂ O . .	.	.	.	3,36	3,28	0,976	3,98	3,76	0,944
K ₂ O . .	7,62	1,59	0,209	1,11	1,03	0,928	3,53	3,83	1,085
Alk ₂ O . .	7,62	1,59	0,209	4,47	4,31	0,965	7,51	7,59	1,010
H ₂ O ⁺ . .	.	.	.	.	.	.	0,23	1,01	(4,39)
H ₂ O ⁻ . .	.	.	.	.	.	.	0,00	0,17	gr.
H ₂ O . .	4,30	4,62	1,074	0,35	0,32	0,915	.	.	.
TiO ₂ . .	.	.	.	1,16	1,18	1,017	0,50	0,46	0,920
P ₂ O ₅ . .	.	.	.	.	.	.	0,18	0,19	(1,06)
Σ . . .	100,04	99,97	99,97	100,08	99,95	99,95	99,93	99,84	99,84
si	380	695		77	88		338	342	
ti	.	.		1,58	1,87		1,78	1,68	
p	.	.		.	.		0,37	0,38	
al	57	82		11½	13½		41½	41½	
fm	9	5		55	48		16	16	
c	7	4		26½	30½		13	12½	
alk	27	9		7	8		29½	30	
k	1,00	[1,00]		0,18	0,17		0,37	0,40	
mg	0,44	0,37		0,57	0,77		0,23	0,24	
c/fm . . .	0,78	0,72		0,48	0,63		0,80	0,80	

lysen⁸⁾ geurteilt! — gerade eben begonnen, obwohl beide Verwitterungsprodukte zu Grus zerfallen sind.

Die in den Abb. 1a, b, c wie auch in den nächsten Abbildungen wiedergegebenen Reihungsdiagramme sollen ausschließlich zur Erläuterung des vorgeschlagenen Berechnungs- und Darstellungsverfahrens dienen. Sie sind ganz willkürlich einer größeren Sammlung entnommen worden, ohne daß geprüft wurde, in welchem Umfange die sonst an Untersuchungen über Gesteinsverwitterung zu stellenden Anforderungen in dem betroffenen Falle auch tatsächlich erfüllt sind.

Beim Zeichnen und der Auswertung der R.-B. ist folgendes zu beachten:

Die einzelnen Marken sind durchaus nicht alle gleichwertig. Ihre Zuverlässigkeit hängt zunächst wesentlich ab von dem mit der analytischen Bestimmung des betroffenen Oxydes verbundenen Fehler, der natürlich je nach der angewandten Methode und dem Geschick des Chemikers schon für ein und dasselbe Oxyd bald größer, bald kleiner ist. Sonderbarerweise ist aber dieser wichtige und doch auch sehr naheliegende Gesichtspunkt bei der Aufstellung von Gewinn- und Verlustrechnungen für Verwitterungsvorgänge nur selten beachtet worden. Ich habe bisher überhaupt nur ein einziges Mal in einer Untersuchung von W. H. Weed über die Verwitterung eines Hornblendegränits von Butte, Montana (1899) in einem solchen Zusammenhang für einige Oxyde Angaben über die Größe des Analysenfehlers gefunden, allerdings ohne daß diese dann bei der Aufstellung der „Bilanz“ auch in irgendeiner Weise berücksichtigt worden wären.

Der Analysenfehler wirkt sich um so ungünstiger aus, je mehr das betroffene Oxyd im frischen Gestein hinter den übrigen zurücktritt.

In den Verwitterungsprodukten der Gesteine **A, B, C, . . . , K** mögen immer gerade 10,00 % des Oxydes **MO** gefunden worden sein. Im frischen Gestein **A** seien 0,05 % **MO**, im Gestein **B** 0,10 % **MO**, in **C** 0,25 % **MO**, in **D** 0,33 % **MO**, in **E** 0,50 % **MO**, in **F** 1,00 %, in **G** 2,00 %, in **H** 5,00 %, in **J** 10,00 % und in **K** 15,00 % **MO** vorhanden gewesen. Die Fälle **A—G** treten natürlich verhältnismäßig selten auf; so etwa bei der Entstehung von Lehmen (Roterden) durch die Verwitterung von Kalkstein.

Nehmen wir einmal an, daß der Analysenfehler 0,10 % betrage und die angegebenen Gehalte von 0,05 %, 0,10 %, 0,25 % **MO** usw. die richtigen, mit der

Tabelle 2.

Einfluß des Analysenfehlers auf die Höhe des R.-Z. in Abhängigkeit von dem Gehalte des frischen Gesteines an dem betroffenen Oxyd.

Gestein	frisches Gestein. Tatsächlicher Gehalt	Grenze		R.-Z.		
		untere	obere	richtig	höchst	tiefst
A	0,05	0,00	0,10	200	∞	100
B	0,10	0,05	0,15	100	200	66,7
C	0,25	0,20	0,30	40,0	50,0	33,5
D	0,33	0,28	0,38	30,0	35,7	26,3
E	0,50	0,45	0,55	20,0	22,2	18,2
F	1,00	0,95	1,05	10,0	10,5	9,52
G	2,00	1,95	2,05	5,00	5,13	4,88
H	5,00	4,95	5,05	2,00	2,02	1,98
J	10,00	9,95	10,05	1,00	1,005	0,995
K	15,00	14,95	15,05	0,667	0,669	0,665

Natur übereinstimmenden Werte für die frischen Gesteine **A**, **B**, ..., **K** darstellen; dann wird man also von dem Analytiker verlangen, daß sein Ergebnis innerhalb des vorgegebenen Bereiches liegt, beim Gestein **F** z. B. zwischen 0,95 %

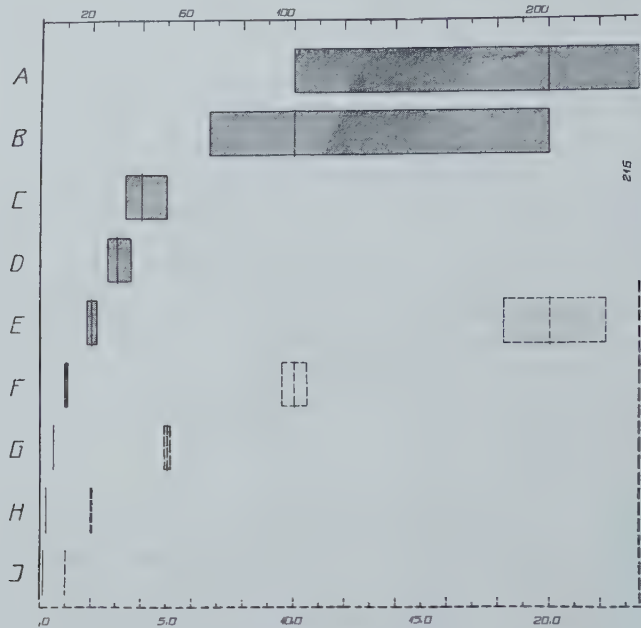


Abb. 2a. Die Abhängigkeit der Zuverlässigkeit der R.-Z. vom Gehalt des frischen Gesteins an dem betroffenen Oxyd bei gleichem Analysenfehler (Fehlerrechteck).

und 1,05 %, bei **K** zwischen 14,95 % und 15,05 %. Ich habe nun (vgl. Tab. 2 S. 79) für die Gesteine **A—K** berechnet, innerhalb welcher Grenzen der Reihungswert bei der angenommenen Fehlergrenze jeweils liegen kann. In Abb. 2a wird das Ergebnis veranschaulicht. Statt der herausgehobenen, dem tatsächlichen Verlauf entsprechenden Strichmarken darf die Marke also auch an irgendeiner anderen, im einzelnen nicht näher bekannten Stelle der eingezeichneten Rechtecke stehen. Doch wird man annehmen können, daß bei einem guten Analytiker die Marken der sich theoretisch ergebenden Lage näher kommen werden als einer der dazu parallelen Seiten des „Fehler-Rechteckes“.

Wollte man diesen Gesichtspunkt beim Zeichnen der „Toleranzbereiche“ berücksichtigen, so wären an die Stelle der Rechtecke wohl richtiger Deltoide in der Weise zu setzen, wie Abb. 2b erkennen läßt.

Aus beiden Abbildungen geht klar hervor, daß die R.-Z. ganz allgemein sehr unsicher werden, wenn das Verhältnis der Prozentgehalte eines Oxydes im frischen und verwitterten Gestein 1:10 wesentlich überschreitet (Gesteine **A** bis **F**). Da aber innerhalb eines Analysenpaares nur wenige Elemente so stark angereichert werden können, die betr. R.-Z. sich mithin von den übrigen von vornherein deutlich abheben, treten derartige Fälle seltener auf.

Übrigens gilt diese Abhängigkeit der Zuverlässigkeit der R.-Z. von dem Anteil des betroffenen Oxydes am Aufbau des frischen Gesteins natürlich nicht nur für die R.-Z., sondern auch für jedes andere Analysenvergleichsverfahren.

Da die Analysenfehler bei den einzelnen Chemikern je nach dem persönlichen Geschick, der Erfahrung und der angewandten Methode

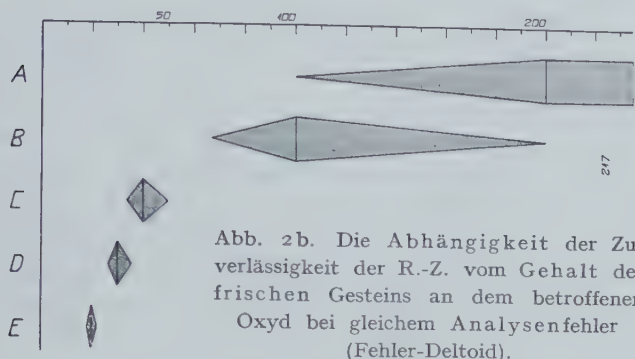


Abb. 2b. Die Abhängigkeit der Zuverlässigkeit der R.-Z. vom Gehalt des frischen Gesteins an dem betroffenen Oxyd bei gleichem Analysenfehler (Fehler-Deltoid).

sehr verschieden sind, erschien es unzweckmäßig, etwa für jedes Oxyd einen mittleren Fehler anzunehmen, und immer diesen allen Berechnungen zugrunde zu legen, abgesehen davon, daß dadurch die R.-B. sehr unübersichtlich geworden wären und damit einen ihrer wesentlichen Vorzüge eingebüßt hätten.

Selbst bei den vorherrschenden Oxyden wird man daher aus unmittelbar nebeneinanderliegenden Marken gewöhnlich nicht mehr kleine Verschiebungen im Chemismus ablesen, sondern die zugehörigen Oxyde als unverändert oder in gleichem Maße verändert ansehen.

Die Breite der Marken in den R.-B. hängt weiterhin ab von der ursprünglichen Verteilung der Elemente über den durch das Profil erfaßten Gesteinskomplex; je unregelmäßiger (Nester, Putzen, Schlieren) diese war, um so weniger sicher sind die Reihungswerte, durch um so breitere Rechtecke bzw. Deltoide muß man sie sich in den Diagrammen dargestellt denken. Auch diese Schwankungen wirken sich um so mehr aus, je niedriger der Wert des betroffenen Oxydes in dem zum Vergleich herangezogenen frischen Gestein ist.

Aus den eben angeführten Gründen sind in den R.-B. die Marken je nach der Menge der Oxyde im frischen Gestein auf verschiedene Weise dargestellt worden; es werden vier Gruppen unterschieden:

- | | | |
|------------------|--|-----|
| a) über 10 % | : stark, ausgezogen (Al, Si in Abb. 6a). | 1 |
| b) „ 2½ bis 10 % | : mittelstark, ausgezogen (Na, K in Abb. 6a). | 1 |
| c) „ 1/3 „ 2½ % | : dünn, ausgezogen (Fe, Mn, Ca in Abb. 6a). | 1 |
| d) „ 1/3 % | : dünn, mehrfach unterbrochen (Mg in Abb. 6a). | 1/2 |

Unterbrochen gezeichnet sind auch die Marken für die Summe der Alkalien (Alk) sowie für Fe_2O_3 (Fe^{+++}) und FeO (Fe^{++}).

Von der Möglichkeit, auch noch die Länge der Marken zu variieren, wurde nur in einigen besonderen Fällen Gebrauch gemacht.

Oft ist es nicht möglich, die Namen der Elemente genau über die zu bezeichnende Marke zu setzen, besonders bei weniger entwickelten Diagrammen. Ich habe deshalb aus der Not eine Tugend gemacht und die Bezeichnungen für die unterbrochen dargestellten Marken immer etwas höher geschrieben, also Fe'' , Fe''' , Alk und die Marken der Oxyde mit weniger als $\frac{1}{3}\%$ Gehalt im frischen Gestein. Ab und zu hat es sich allerdings nicht vermeiden lassen, bei besonders starkem „Gedränge“ der Marken an einer Stelle auch noch andere Elemente in die höhere Reihe zu rücken, in Abb. 1b z. B. Ti. Doch handelt es sich in solchen Fällen immer um minder wichtige Elemente bzw. Elemente mit einer im Vergleich zu den benachbarten minder sicheren Reihungszahl.

Tabelle 3a.

R.-Z. für das von E. Blanck berechnete Mittel der Granitverwitterung in der Wüste Schellal, Ägypten. α = frisch, α' = verwittert.

	α	α'	R.-Z.		α	α'
SiO_2 ..	69,2	61,8	0,893	si . .	324	244
Al_2O_3 .	14,8	16,5	1,115	al . .	41	38½
Fe_2O_3 .	0,7	5,1	7,29	fm . .	16½	25½
FeO . .	2,0	0,5	0,25	c . .	11	18½
$\text{Fe}_2\text{O}_3\Sigma$	2,92	5,65	1,94	alk . .	31½	17½
MgO . .	0,9	1,5	1,67	k . .	0,50	0,30
CaO . .	2,2	4,4	2,00	mg . .	0,38	0,35
Na_2O . .	3,5	3,2	0,915	c/fm . .	0,67	0,73
K_2O . .	5,3	2,1	0,396			
Alk_2O . .	8,8	5,3	0,591			
CO_2 . .	0,1	1,1	(11,0)			
SO_3 . .	0,9	0,6	0,667			
Σ . .	99,6	96,8	96,8			

In einigen Diagrammen ist die Zuordnung der Elementnamen zu den Marken nicht ganz leicht; doch ist dies aus den oben angeführten Gründen glücklicherweise gerade in eben diesen Fällen weiter nicht nachteilig, abgesehen davon, daß sich diese Zuordnung in mehrstufigen Profilen durch Vergleich der einzelnen Diagramme untereinander fast immer eindeutig durchführen läßt, und letztlich ja auch die Tabellen mit den R.-Z. herangezogen werden können.

Wenn sich für ein Oxyd, meist ein solches von geringerer Bedeutung, einmal eine besonders hohe R.-Z. ergibt, ist es selten möglich, oder jedenfalls selten zweckmäßig, diese im R.-B. maßstäblich darzustellen, weil sonst die Unterschiede in der Stellung der übrigen Elemente nicht mehr klar zum Ausdruck kämen⁹⁾. In derartigen Fällen habe ich die Elementbezeichnung nebst der R.-Z. am rechten Ende des R.-B. in Höhe der übrigen Elemente angegeben und zwar in der

obersten Reihe, wenn die zugehörige Marke unterbrochen zu zeichnen gewesen wäre (Abb. 6d: $H = 27,8$, Abb. 6c: $Fe'' = 5,4$).

Nicht immer kann der Reihungswert genau berechnet werden. Er ist völlig unbestimmt, wenn für ein Element in beiden Analysen nur „Spuren“ angegeben werden oder wenn in der Analyse des frischen Gesteines die Bestimmung überhaupt fehlt. Für solche Elemente findet sich unter dem R.-B. die Angabe „ $M = u$ “ (z. B. $Fe'' = u$, $Mn = u$). Die Bezeichnung „ $M = skl$ “ (sehr klein) oder „ $M = kl$ “ (klein) wird angewandt, sobald im verwitterten Gestein die Angabe „Spur“ oder „—“¹⁰ vorliegt; in später gezeichneten R.-B. habe ich in solchen Fällen im Interesse der Übersichtlichkeit und möglichst weitgehenden Gleichmäßigkeit der R.-B. für das betroffene Oxyd eine Marke in die Nähe des Nullpunktes gesetzt. Die Angaben „ $M = gr$ “ (groß) und „ $M = sgr$ “ (sehr groß) kommen in Frage, sobald für ein Oxyd zwar im verwitterten, nicht aber im frischen Gestein der Gehalt zahlenmäßig angegeben wird (frisches Gestein: „Spur“ oder „—“). Die Angaben mit „ u “, „ kl “ und „ skl “ befinden sich links, die Angaben mit „ gr “ und „ sgr “ rechts unter dem R.-B.

Wurden Fe_2O_3 und FeO nicht getrennt, so ist für das nicht bestimmte Oxyd unter dem R.-B. meist angegeben worden „ $=u$ “. Die für das andere Oxyd eingetragene Marke gibt dann einen Grenzwert an, der nur dann gilt, wenn die betr. Oxydationsstufe im frischen Gestein tatsächlich nicht vertreten gewesen sein sollte.

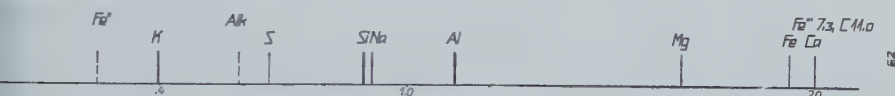


Abb. 3a. Granit, Wüste Schellal. Mittel nach E. Blanck.

Obwohl später darauf nochmals genauer eingegangen werden wird, sei schon hier ein Wort zu der Bildung von Mittelwerten einerseits aus den Analysen frischer, andererseits aus den Analysen der dazugehörigen verwitterten Gesteine, sowie über den Wert der daraus errechneten R.-Z. gesagt. Es ist notwendig, den dabei begangenen wahrscheinlichen Fehler für jedes einzelne Oxyd festzustellen und diesen bei der Berechnung der R.-Z. zu berücksichtigen. Auch hier ergeben sich dann normalerweise keine strichförmigen Marken, sondern wiederum Rechtecke bzw. Deltoide, und zwar um so breitere, je größer der errechnete mittlere Fehler ist.

In den Abb. 3a und 3b habe ich die Reihungszahlen für ein von E. Blanck (E. Blanck und S. Passarge 1925, S. 70) errechnetes

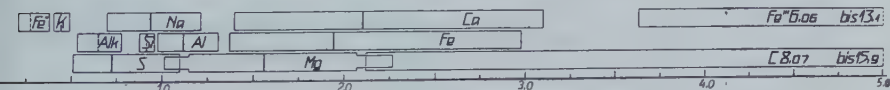


Abb. 3b. Granit, Wüste Schellal. Mittel nach G. Großer.

Mittel der Verwitterung ägyptischer Granite dargestellt, in Abb. 3a die Reihungszahlen nach den Mittelwerten Blancks (vgl. Tab. 3a)

in Abb. 3b die Reihungszahlen unter Berücksichtigung des bei der Mittelwertsberechnung begangenen Fehlers (vgl. Tab. 3b S. 84). Der Mittelwert selbst ist in Abb. 3b in jedes Rechteck an der entsprechenden Stelle eingezeichnet worden. Wie man sieht, überschneiden sich die Felder z. T. weitgehend. Während z. B. aus Abb. 3a klar hervorzugehen scheint, daß Na und S im Vergleich mit Al Einbußen erlitten haben und Mg umgekehrt stark angereichert worden ist, ergibt sich aus Abb. 3b, daß sich über das gegenseitige Verhalten dieser vier Elemente nichts Bestimmtes aussagen läßt, da alle den Teil des Maßstabes von 1,01 bis 1,10 gemeinsam haben. Die Felder für K, Si, Al, Fe überschneiden sich hingegen nicht. Für diese Elemente gilt also die sich aus Abb. 3a ergebende Anordnung nach der Angreifbarkeit wirklich.

Tabelle 3b.

R.-Z. für das Mittel der Granitverwitterung in der Wüste Schellal bei Berücksichtigung des bei der Mittelbildung begangenen Fehlers.

	frisch				verwittert				R.-Z.		
	Mittel	Grenzwerte tiefst höchst			Mittel	Grenzwerte tiefst höchst			Mittel	Grenzwerte tiefst : höchst	
SiO ₂ . .	69,21 ± 1,69	67,52	70,90		63,46 ± 1,44	62,02	64,90		0,916	0,876	0,959
Al ₂ O ₃ . .	14,98 ± 0,67	14,31	15,65		16,98 ± 1,69	15,29	18,67		1,133	0,976	1,310
Fe ₂ O ₃ . .	0,86 ± 0,42	0,44	1,28		5,21 ± 0,56	4,65	5,77		6,06	3,63	13,11
FeO . .	1,91 ± 0,48	1,43	2,39		0,52 ± 0,02	0,50	0,54		0,272	0,209	0,378
Fe ₂ O ₃ Σ	2,98 ± 0,84	2,14	3,82		5,79 ± 0,57	5,22	6,36		1,94	1,37	2,98
MgO . .	1,02 ± 0,13	0,89	1,15		1,59 ± 0,43	1,16	2,02		1,56	1,01	2,27
CaO . .	2,18 ± 0,38	1,80	2,56		4,58 ± 1,01	3,57	5,59		2,10	1,395	3,10
Na ₂ O . .	3,52 ± 0,29	3,23	3,81		3,28 ± 0,63	2,65	3,91		0,932	0,695	1,21
K ₂ O . .	4,87 ± 0,43	4,44	5,30		2,15 ± 0,02	2,13	2,17		0,441	0,402	0,490
Alk ₂ O . .	8,38 ± 0,61	7,77	8,99		5,43 ± 0,62	4,81	6,05		0,648	0,536	0,778
CO ₂ . .	0,14 ± 0,02	0,12	0,16		1,13 ± 0,79	0,34	1,92		(8,07)	(2,12)	(16,0)
SO ₃ . .	0,83 ± 0,23	0,60	1,06		0,60 ± 0,06	0,54	0,66		0,723	0,510	1,10
Σ . .	99,52				99,50						

Es wird vielleicht auffallen, daß der Mittelwert nicht in der Mitte zwischen den beiden Extremwerten liegt. Zur Erläuterung dieser Tatsache sei folgender Sonderfall betrachtet, auf den ich später noch einmal zurückkommen werde (Abb. 4).

In einem verwitterten Gestein seien a % MO vorhanden, in zwei frischen Gesteinen, aus denen das Verwitterungsprodukt hervorgegangen sein könnte, b % MO und c % MO, wobei c < b. Die R.-Z. lauten dann:

a/b für das Gestein mit b % MO,

a/c für das Gestein mit c % MO,

2a/(b + c) für den Mittelwert.

Die Strecke M'M mißt infolgedessen $\frac{2a}{b+c} - \frac{a}{b}$, die Strecke MM'' $\frac{a}{c} - \frac{2a}{b+c}$ oder,

wenn man die beiden Ausdrücke etwas umformt, $\overline{M'M}: \frac{ab - ac}{b^2 + bc}$ und $\overline{MM'':}$
 $\frac{ab - ac}{bc + c^2}$; sie gleichen einander bis auf die beiden Quadrate im Nenner. Da
 nun $c^2 < b^2$, ist natürlich auch $b^2 + bc > bc + c^2$, mithin $\overline{M'M} < \overline{MM''}$.

Die Berechnung der Reihungszahlen und ihre Darstellung in Reihungsdiagrammen bringt gegenüber den bisher gebrauchten Methoden zur Berechnung der Veränderungen im Chemismus von Gesteinen durch die Verwitterung oder andere Vorgänge folgende Vorteile mit sich:

1. Die Berechnung der R.-Z. erfordert einen Mindestaufwand an Zeit. Sie läßt sich bequem mit einem Rechenstab durchführen, dessen Verwendung sich besonders bei vielstufigen Profilen als recht vorteilhaft erweist.

2. Die R.-Z. und R.-B. sind voraussetzungslos. Es ist nicht notwendig, ja gar nicht möglich, vor Ausführung der Berechnung und

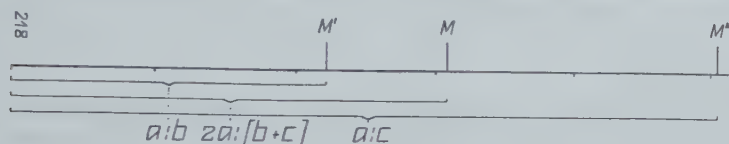


Abb. 4. Die Stellung der R.-Z. für das Mittel aus zwei Einzelwerten.

graphischen Darstellung auch nur eine Annahme über das Verhalten auch nur eines Oxydes bei der Verwitterung zu machen, wie dies z. B. bei der Strengschen Berechnungsweise erforderlich ist und auch bei mancher anderen stillschweigend getan wird. Das R.-B. hingegen gibt sogar Hinweise auf das gegebenenfalls einer quantitativen Umrechnung zugrunde zu legende „konstante“ Oxyd.

3. Die R.-Z. werden von allen Oxyden berechnet und im R.-B. dargestellt. Wie schon betont, unterscheiden sich die R.-B. ähnlicher Gesteine verschiedener Fundorte oder mit verschiedenen Verwitterungsbedingungen oder aus verschiedener Höhe eines Profils manchmal einzig und allein durch minder wichtige Elemente, weil diese auf geringe Abweichungen in den örtlichen Bedingungen u. U. offenbar schneller reagieren als die übrigen Bestandteile. Aus diesem Grunde sind eben alle überhaupt bestimmten Elemente in den Kreis der Betrachtung zu ziehen. Aus diesem Grunde ist es aber auch notwendig, jedes Element für sich darzustellen. Durch das für andere Zwecke gerechtfertigte Zusammenfassen gewisser Elemente zu Mittelwerten kommen die manchmal recht unterschiedlichen Sonder Tendenzen der vereinigten Elemente nicht zum Ausdruck. Schon

deshalb sind die „Verwitterungsziffern“ von H. Harrassowitz sowie ähnliche Schöpfungen anderer Forscher^{10a)} weniger brauchbar. Deshalb konnten allerdings auch die in der Petrologie der frischen Gesteine, besonders der frischen Eruptivgesteine, so überaus fruchtbaren Niggli-Werte bei Untersuchungen über Verwitterung von vornherein nicht ähnliche Erfolge erzielen, zumal hier für die Vereinigung von Fe, Mn und Mg sowie von Na und K in je eine Gruppe die für frische Gesteine geltende Begründung wegfällt, bei einer Aufspaltung in Einzelwerte^{10b)} ja aber gerade ein wesentlicher Vorteil der Methode, die wenigen Werte, verloren geht. Ich komme auf die Verwendbarkeit der Molekularzahlen nach Niggli für Verwitterungsuntersuchungen, besonders auch ihre Darstellung in Art der Differentiationsdiagramme (E. Tröger 1928, S. 68, G. Großer 1931, 1932, S. 145, M. Gschwind und P. Niggli 1931), sowie Umrechnungen mit anderer Basis noch zurück.

4. Das R.-B. ist anschaulich und verhältnismäßig leicht mit einem Blick zu übersehen.

5. Durch die Darstellung der R.-Z. im R.-B. erübrigen sich daher die bisher notwendigerweise meist sehr weitschweifigen Auseinandersetzungen über die Verschiebungen im Chemismus des zersetzten Gesteines¹¹⁾.

6. Mit Hilfe der R.-B. ist es möglich, sowohl die einzelnen Stufen eines Profiles als auch verschiedene Profile — von demselben Fundort, von verschiedenen Fundorten, von Gesteinen, die unter gleichen oder unter verschiedenen Bedingungen verwitterten, von ähnlichen oder verschiedenartigen Gesteinen — auf verhältnismäßig geringem Raum darzustellen, d. h. in übersichtlicher Weise zu vergleichen.

Man versuche hingegen einmal, die Analysen des lateritisierten Gneises von *Mangalore* (vgl. G. Großer 1936b, Abb. 4) oder des *Wurmberg*-Profils (Tab. 16, 17, S. 144) etwa mit Hilfe der Strahlenquadrate (M. Gschwind und P. Niggli 1931, S. 95, 104 ff.) einander gegenüberzustellen!

7. R.-Z. und R.-B. geben nicht — im Gegensatz zu manchem anderen Vergleichsverfahren — zu falschen oder verschwommenen Vorstellungen über den Verwitterungsverlauf des untersuchten Gesteines Anlaß. Gerade dadurch, daß mit gewissen Berechnungsmethoden in manchen Fällen dem tatsächlichen Ablaufe gerade entgegengesetzte Anschauungen erweckt wurden, ist das Studium der Gesteinsverwitterung wesentlich erschwert worden.

8. Mit Hilfe der R.-Z. und besonders des R.-B. ist es leicht, gegebenenfalls für jedes Oxyd den prozentualen Verlust oder Gewinn, der sich nach der Strengschen Berechnungsweise ergäbe, festzustellen.

Will man von den R.-Z. ausgehen, hat man sich an die Art der Verknüpfung von R.-Z. und der Strengschen Berechnung zu erinnern.

Wenn mit σ der Verlust oder die Zunahme eines Oxydes nach dieser Berechnungsweise, mit f der reziproke Wert der R.-Z. des konstanten Punktes (der ja zwischen zwei Oxyden liegen kann) bezeichnet wird, gilt¹²⁾:

$$\sigma = 100 (1 - f \cdot \text{R.-Z.})$$

Man multipliziert also die einzelnen Reihungswerte mit f , wozu höchstens zwei Einstellungen des Rechenstabes erforderlich sind, und subtrahiert die Ergebnisse — mit 100 erweitert — von 100,0.

In Tabelle 4 ist unter der Annahme, daß der konstante Punkt mit der R.-Z. für Si zusammenfällt, diese Berechnung für den Rhyolith von Dubrincs (vgl. Abb. 1a S. 77 und Tab. 1 S. 78!) durchgeführt worden. Hier genügt sogar eine einzige Einstellung des Schiebers, um die notwendigen Multiplikationen mit $f = 1,000/1,135$ auszuführen. Die Verluste σ sind auf 0,1 % genau angegeben worden, in Wirklichkeit ist natürlich meist schon die Einerstelle nicht mehr ganz sicher — je nach der Zuverlässigkeit der betroffenen R.-Z.

Tabelle 4.

Berechnung des prozentualen Verlustes nach Streng für jedes einzelne Oxyd mit Hilfe der R.-Z. (Rhyolith, Dubrincs).

	R.-Z.	100 f R.-Z.	σ
SiO ₂ . .	1,135	100,0	0,0
Al ₂ O ₃ .	0,897	79,0	21,0
Fe ₂ O ₃ .	0,385	33,9	66,1
CaO . .	0,319	28,1	71,9
MgO . .	0,292	25,7	74,3
K ₂ O . .	0,209	18,4	81,6
H ₂ O . .	1,074	94,5	5,5

Bei Verwendung des R.-B. teilt man einfach die Strecke zwischen dem Nullpunkt und dem „konstanten“ Punkt in (20, 25, 50,) 100 gleiche Teile, entweder mit einem Maßstabe oder — umständlicher — auf geometrische Weise. Der Nullpunkt entspricht dann 100%, der konstante Punkt 0% Verlust; rechts davon befindet sich das Bereich der Zufuhr.

In Abb. 5 ist diese Unterteilung für einen durch C. W. Correns (1925) untersuchten Basalt vom Boden des atlantischen Ozeans unter verschiedenen Voraussetzungen schematisch durchgeführt worden (vgl. Tab. 4a). Bei der obersten Teilung wird MnO, das neben H₂O⁺ am stärksten angereicherte Oxyd, als unverändert betrachtet. Allerdings ist ausgerechnet das Mangan im frischen Gestein nur in untergeordneter Menge (0,19%) vorhanden. Die Lage der Mn-Marke im R.-B. ist daher recht unsicher und infolgedessen auch die Lage des Nullpunktes der Teilung. Sieht man einmal davon ab, hat unter der genannten Voraussetzung K etwa 53 %, Fe und P je 75 %, Ti 82 %, Alk und Al je 85 %, Na 88 %, Ti 89 %, Mg und Ca je 91 %

Tabelle 4a.

Basalt vom Boden des atlantischen Ozeans.

	Kern	Rinde	R.-Z.
SiO ₂ . . .	49,54	36,36	0,732
Al ₂ O ₃ . . .	16,47	16,20	0,984
Cr ₂ O ₃ . . .	0,04	—	skl.
Fe ₂ O ₃ . . .	2,30	16,56	7,20
FeO . . .	7,55	0,93	0,123
Fe ₂ O ₃ Σ . .	10,69	17,59	1,646
MnO . . .	0,19	1,25	(6,58)
MgO . . .	7,91	4,86	0,615
CaO . . .	11,43	6,77	0,592
BaO . . .	0,17	—	skl.
Na ₂ O . . .	2,62	2,01	0,767
K ₂ O . . .	0,30	0,94	(3,13)
Alk ₂ O . . .	2,92	2,95	1,010
H ₂ O ⁻ . . .	0,27	6,26	(23,2)
H ₂ O ⁺ . . .	0,95	6,31	6,65
TiO ₂ . . .	0,78	0,91	1,116
P ₂ O ₅ . . .	0,09	0,13	(1,624)
NaCl . . .		1,15	—
Σ . . .	100,60		

verloren. H⁺ wäre mit Mn konstant geblieben, während H⁻ wesentlich zugenommen hätte. Die Lage der Marken für Fe⁺, Fe, Fe⁺ weist auf die fast völlige Oxydation von Fe⁺ hin.

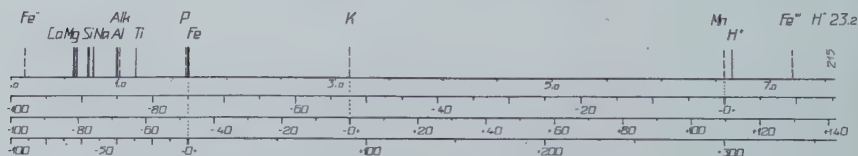


Abb. 5. Basalt vom Boden des atlant. Ozeans; nach C. W. Correns 1925.

Die nächste Teilung beruht auf der Annahme, daß bei der Umwandlung des Basaltes der Kaligehalt konstant geblieben ist. Danach ergibt sich für Mn und H⁺ eine reichlich 110%ige Zunahme, für Fe und P nur noch knapp 50%, für die Oxyde von Ti bis Ca zwischen 62 und 82% Verlust. Die unterste Teilung endlich geht von Fe = const. aus. Sie weist für Mn und H⁺ gegen 300%, für K knapp 100% Zunahme durch Zufuhr aus, für die übrigen Oxyde Verluste zwischen 30 und 70%.

In gleicher Weise wird man immer verfahren, wenn man einige wenige R.-B. quantitativ auswerten will.

Da die Diagramme bei Verwendung eines einzigen Maßstabes naturgemäß sehr verschieden lang ausfallen, die Wiedergabe der längeren aber im Druck Schwierigkeiten bereitet hätte, habe ich für die vorliegende Untersuchung alle R.-B. ungefähr gleich lang gezeichnet, d. h. je nach der Lage des am meisten angereicherten Elementes bald einen größeren, bald einen kleineren Maßstab verwendet; minder wichtige Elemente wurden bei der Wahl des Maßstabes nicht berücksichtigt¹³⁾.

Zur Erleichterung meiner etwas umfänglicheren Untersuchungen habe ich eine Anzahl der oben erwähnten Teilungen (vgl. Abb. 5!) auf transparentes Papier¹⁴⁾ aufgetragen (siehe das Deckblatt hinter S. 96). Je nach der Entfernung zwischen Nullpunkt und konstantem Punkt in dem R.-B. wird zum direkten Ablesen der Verluste eine passende Reihe des Deckblattes aufgesucht.

Sonst ist dieses Blatt natürlich nur brauchbar für R.-B. von ungefähr derselben Länge wie in der vorliegenden Untersuchung!

Einige Beispiele (Abb. 6a, b, c, d) sollen das Ableseverfahren erläutern. Es ist empfehlenswert, den folgenden Abschnitt nicht nur zu lesen, sondern durch Auflegen des Deckblattes¹⁵⁾ auf die vier Diagramme wirklich zu verfolgen.

Abb. 6a (vgl. Tab. 5a S. 91) stellt die Zersetzung eines Gneises in Moorwasser dar (A. Nikiforoff 1908, S. 372 [„Gneis Nr. 3“]; E. Ramann 1911, S. 32; H. Niklas 1912a, S. 123; H. Harrassowitz 1926a, S. 61). Betrachtet man ganz schematisch das am stärksten angereicherte Oxyd als unverändert, dann müssen hier alle Oxyde auf K_2O bezogen werden. Zum Ablesen der Verluste ist die Reihe 31 (32) des Deckblattes zu verwenden. In dieser Reihe ist der Maßstab ungefähr so gehalten, daß die Linie für 100% Verlust im

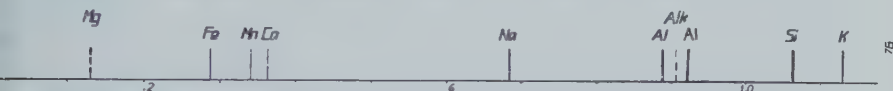


Abb. 6a. Gneis aus Moorwasser; nach A. Nikiforoff 1908. (Wegen der R.-Z. für Al vergleiche Anmerkung 17 und 18.)

Deckblatt auf die Null-Linie des R.-B. und gleichzeitig der Teilstrich für 0% Verlust im Deckblatt auf die K-Marke des Diagrammes fällt. Für die übrigen Oxyde ergeben sich dann folgende Verluste: für Si 6%, für die Alk-Summe 20%, für Al 21%, für Na 40%, Ca 68%, Mn 70%, Fe 75% und für Mg 89%. Es ist allerdings nicht wahrscheinlich, ja überhaupt schwer vorzustellen, daß Kalium bei den sonstigen Verschiebungen in diesem Profil wirklich unverändert¹⁶⁾ geblieben ist.

Wäre die Kieselsäure unverändert¹⁷⁾ geblieben, müßte zum Ablesen der Verluste die Reihe 28 des Deckblattes gewählt werden; hier liegt der Teilstrich für 0% Verlust im Deckblatte gerade über

der Si-Marke des Diagramms. K hat dann um 6% zugenommen; die übrigen Elemente haben Einbußen erlitten: Alk 15%, Al 16%, Na 36%, Ca 66%, Mn 68%, Fe 73%, Mg 88%. Nimmt man, ebenfalls rein schematisch verfahren, die Tonerde als unverändert an, ist zum Ablesen der Verluste Reihe 19 des Deckblattes zu benutzen. K hat hiernach 29%, Si 20% und Alk 2% gewonnen, Na 23%, Ca 59%, Mn 62%, Fe 68%, Mg 86% verloren. Setzt man — gegen alle Erfahrungen — Na = konst., wäre Reihe 9 des Deckblattes zu verwenden. K hätte in diesem Falle 66% gewonnen. Betrachtet man schließlich, um die Brauchbarkeit des Deckblattes weiter zu erproben, einmal Ca als unverändert, so ist Reihe 11 des Deckblattes zu verwenden und dabei zu beachten, daß jetzt der Abstand zwischen zwei Teilstrichen 2%

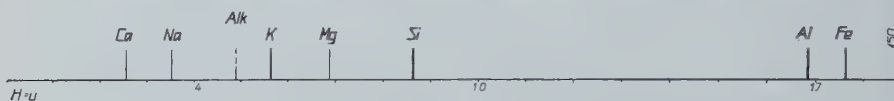


Abb. 6b. Granit, Budislav; nach J. Stoklesa 1926.

Verlust entspricht. Alle rechts von Ca stehenden Elemente hätten durch Zufuhr gewonnen: K 214%, Si 196%, Alk 151%, Al 146%, Na 89%, verloren: Mn 6%, Fe 21%, Mg 65%.

Abb. 6b (vgl. Tab. 5a S. 91) betrifft die Verwitterung eines Granits von Budislav sw. Leitomischl in Böhmen (Stoklasa 1922, S. 45, 51; E. Blanck und J. Petersen 1924, S. 190; H. Niklas 1930, S. 53).

Sieht man hier Fe, das am stärksten angereicherte Oxyd, als unverändert an, ist zum Ablesen der Verluste Reihe 31 des Deckblattes zu verwenden (Al —5%, Si —51%, Mg —61%, K —68%, Alk —72%, Na —80%, Ca —85%); wäre Al unverändert geblieben, käme Reihe 28 in Frage. Für den (unwahrscheinlichen) Fall einer Si-Konstanz wäre Reihe 2 zu verwenden; Eisen hätte dann 106%, die Tonerde 96% gewonnen, die übrigen Oxyde zwischen 20% und 70% verloren.

Die Abb. 6c und 6d (vgl. Tab. 5b S. 92) betreffen zwei durch G. Wiegner (1926, S. 225; 1931, S. 47) international bekannt gewordene, von H. Warth (1905, S. 21) erstmalig gegenübergestellte Analysenpaare, die Zersetzung eines Dolerits von South-Staffordshire (Tonbildung) und eines Trapps aus der Nähe von Bombay (Lateritbildung) darstellend (vgl. auch W. Meigen 1911, S. 202; R. Lang 1922, S. 219; P. Niggli 1925, S. 328, 345; R. Lang 1926; Fr. Behrend 1927, S. 298; E. Blanck 1930, S. 11). Für das Ablesen der Verluste kommen in Abb. 6c folgende Reihen des Deckblattes in Frage: P = konst.: Reihe 30, H = konst.: Reihe 14, K = konst.: Reihe 19, Fe = konst.: Reihe 14, Mg = konst.: Reihe 10, Al = konst.: Reihe 9.

Tabelle 5a.

R.-Z. zu den in Abb. 6a und 6b dargestellten Verwitterungsabläufen. (6a: Gneis, [Moorwasser]. 6b: Granit, Budislau.)

	6a: Gneis ¹⁸			6b: Granit		
	Kern	Rinde	R.-Z.	frisch	verw.	R.-Z.
SiO ₂	71,42	75,80	1,062	72,38	62,55	0,865
Al ₂ O ₃	16,03	14,62	0,912	14,73	24,83	1,686
Fe ₂ O ₃	1,42	0,41	0,289	3,22	5,68	1,764
Mn ₂ O ₃	0,44	0,15	0,341	.	.	.
MgO	0,23	0,03	(0,131)	1,03	0,71	0,689
CaO	1,18	0,43	0,364	1,68	0,43	0,256
Na ₂ O	4,41	3,02	0,684	2,22	0,78	0,351
K ₂ O	4,28	4,84	1,13	4,03	2,28	0,565
Alk ₂ O	8,69	7,86	0,906	6,25	3,06	0,490
H ₂ O	0,59	0,70	1,186	0,80	.	u.
Σ	100,00	100,00	100,00	100,25	97,26	97,26
si	369	497		378	276	
al	49	55½		45½	64½	
fm	8	21½		20½	23½	
c	6½	3		9½	2	
alk	36½	39		24½	10	
k	0,39	0,51		0,54	0,66	
mg	0,22	0,11		0,39	0,70	
c/fm	0,81	1,14		0,46	0,09	



Abb. 6c. Dolerit S. Staffordshire, England; nach H. Warth 1905. (Die R.-Z. für Ti (4,5) ist am rechten Ende des R.-B. in Höhe der Bezeichnungen für die wesentlicheren Elemente nachzutragen.)

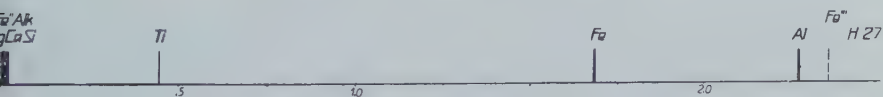


Abb. 6d. „Trapp“, Punah, Indien; nach H. u. F. J. Warth 1903.

Betrachtet man, „wie üblich“, die Tonerde als unverändert, dann wären folgende Verschiebungen erfolgt: P + 226%, H + 132%, K + 30%, Fe + 15%, Mg + 4%; Si — 10%, Alk — 54%, Ca — 84%, Na — 92%. Unter derselben Voraussetzung ist in Abb. 6d zum Ablesen der Verschiebungen Reihe 28 des Deckblattes zu nehmen. Folgende Verluste sind dann für die übrigen Elemente zu verzeichnen: Fe 26%, Ti 80%, Si, Alk, Ca, Mg 98—100%.

Tabelle 5b.

R.-Z. zu den in Abb. 6c und 6d dargestellten Verwitterungsabläufen.
(6c: Dolerit, England. 6d: „Trapp“, Indien.)

	6c Dolerit			6d „Trapp“		
	frisch	verw.	R.-Z.	frisch	verw.	R.-Z.
SiO ₂	49,3	47,0	0,954	50,4	0,7	0,014
Al ₂ O ₃	17,4	18,5	1,062	22,2	50,5	2,276
Fe ₂ O ₃	2,7	14,6	5,41	9,9	23,4	2,361
FeO	8,3	—	0,00	3,6	0,0	0,00
Fe ₂ O ₃ Σ	11,9	14,6	1,223	13,9	23,4	1,683
MgO	4,7	5,2	1,107	1,5	0,0	0,00
CaO	8,7	1,5	0,172	8,4	0,0	0,00
Na ₂ O	4,0	0,3	0,075	0,9	0,0	0,00
K ₂ O	1,8	2,5	1,39	1,8	0,0	0,00
Alk ₂ O	5,8	2,8	0,483	2,7	0,0	0,00
H ₂ O	2,9	7,2	2,48	0,9	25,0	27,8
TiO ₂	0,4	1,8	4,5	0,9	0,4	0,444
P ₂ O ₅	0,2	0,7	(3,5)			
Σ	100,4	99,3	99,3	100,5	100,0	100,0
si	12 I ½	141		137	I ½	
ti	0,74	1,08		1,83	0,63	
p	0,21	0,89				
al	25	33		35 ½	62 ½	
fm	39 ½	56 ½		34 ½	37 ½	
c	23	5		24 ½	0	
alk	12 ½	5 ½		5 ½	0	
k	0,23	0,85		0,57	—	
mg	0,44	0,41		0,18	[0,00]	
c/fm	0,58	0,09		0,57	[0,00]	

Obwohl bereits die beiden Bauschanalysenpaare die Unterschiede in der Verwitterung zwischen den beiden Orten deutlich erkennen lassen, kommen sie durch die beiden Diagramme viel klarer zum Ausdruck: Beiden gemeinsam ist eine beträchtliche Anreicherung des Wassers und die völlige Oxydation des zweiwertigen Eisens. Beim Trapp hat Eisen geringe, Titan sehr beträchtliche Abfuhr erlitten, die übrigen Elemente sind praktisch ganz verschwunden. Beim Dolerit wurden nur Natrium und Calcium stark betroffen; das Verhältnis zwischen den Elementen Si, Al, Fe und K hat sich hingegen nicht grundlegend verändert. K hat wahrscheinlich seinen Bestand durch Sorption etwas vermehrt, ebenso ist vielleicht Fe durch Zufuhr etwas angereichert worden.

Auch für Abb. 1a (S. 77) lassen sich die Verluste mit Hilfe des Deckblattes (Reihe 32) viel schneller und eleganter ablesen als durch die Berechnung in Tabelle 4 S. 87.

Die Wahl des konstanten Punktes wird immer etwas willkürlich bleiben. Weiter oben (S. 75) wurde bereits darauf hingewiesen, daß gewisse Anhaltspunkte dafür die Scharung der Marken wesentlicher Oxyde an einer Stelle zu liefern vermag, worauf übrigens schon Leith & Harder 1908 hingewiesen haben.

Bei geeigneten Gesteinen könnte man auch versuchen, weitere Anhaltspunkte durch Kombination der chemischen Analysen mit einer quantitativen Bestimmung der schwer angreifbaren Mineralien im frischen Gestein und den Verwitterungsprodukten zu gewinnen. Das frische Gestein läßt sich, eine gewisse Mindestkorngröße vorausgesetzt, mit genügender Genauigkeit auf dem „Integrations-tisch“ nach K. H. Scheumann und (oder) F. K. Drescher-Kaden vermessen; u. U. genügt auch schon die Ermittlung des Anteils widerstandsfähiger Einsprenglinge am Gestein. Bei losen Verwitterungsprodukten wird man in vielen Fällen mit schweren Lösungen, ab und zu auch einmal durch Zerstörung der leichter zersetzbaren Mineralien mit Hilfe von Säuren (oder Laugen) geeigneter Konzentration zum Ziele kommen. Sind nun z. B. im Verwitterungsprodukte eines Granites oder eines Quarzporphyrs¹⁹⁾ die Quarze noch nicht oder doch nicht wesentlich angegriffen worden, so kann man für den Gehalt an diesem Mineral die Reihungszahl berechnen, im R.-B. eintragen und diesen Punkt dann als konstant betrachten. Einen ähnlichen Gedankengang (allerdings ohne die Strengsche Berechnungsweise) hat übrigens J. Hazard bereits 1880 entwickelt, wegen der aufgetretenen experimentellen Schwierigkeiten aber nicht durchgeführt.

Dieser Vorschlag soll demnächst an je einem Verwitterungsprofil eines Quarzporphyrs aus der Nähe von Altenberg (vgl. Profil *Zinnwald* S. 183!) und eines Granites aus der Lausitz (aus der Umgebung von Steinigtwolmsdorf) auf seine Brauchbarkeit hin geprüft werden.

In mehrstufigen Profilen sind die Verwitterungsprodukte gelegentlich nicht nur mit dem frischen Gestein, sondern auch mit bereits mehr oder weniger angegriffenen Stufen des Profils verglichen worden (J. André 1866, G. Großer 1932 u. a.), manchmal, ohne daß dieser Umstand (weil nicht bekannt) besonders erwähnt wurde. Derartige Betrachtungen lassen sich natürlich auch mit Hilfe der R.-Z. und R.-B. durchführen.

Liegen z. B. vom frischen Gestein G die vier Verwitterungsprodukte G_1 , G_2 , G_3 , G_4 vor, wobei G_1 am wenigstens, G_4 am stärksten angegriffen ist, dann lassen sich folgende Serien von R.-Z. berechnen und in R.-B. darstellen:

- (1) G_1/G , G_2/G , G_3/G , G_4/G ;
- (2) G_2/G_1 , G_3/G_1 , G_4/G_1 ;
- (3) G_3/G_2 , G_4/G_2 ;
- (4) G_4/G_3 .

Dies ist aber nur dann zulässig, wenn G_2 , G_3 , G_4 einmal durch das Stadium G_1 , G_3 und G_4 durch das Stadium G_2 und G_4 durch das Stadium G_3 gegangen sind. Ist dies der Fall, wird bei Bezug auf die Gesteine G_1 , G_2 und G_3 die Weiterverwitterung eines selbst bereits zersetzten Gesteines untersucht. Ist dies nicht der Fall, dann wird das stärker verwitterte Gestein mit einem Gesteine verglichen, aus dem es gar nicht hervorgegangen ist. In dem Beispiel $G \rightarrow G_4$ ist es denkbar, daß die Verwitterungsprodukte G_2 , G_3 und G_4 zwar alle einmal die Zusammensetzung G_1 besessen haben, G_4 und G_3 hingegen nicht die Zusammensetzung G_2 , G_4 auch nicht die Zusammensetzung G_3 . Dann ist die Bildung der R.-Z. G_2/G_1 , G_3/G_1 , G_4/G_1 zulässig und kann zu weiteren Einsichten über das Verhalten der einzelnen Mineralien bei der Verwitterung des untersuchten Gesteines führen, die Bildung der R.-Z. G_3/G_2 , G_4/G_2 und G_4/G_3 hingegen unsinnig.

Tabelle 6a.

R.-Z. zu dem in Abb. 7a dargestellten Ablauf der Verwitterung eines Andesits von Java, bezogen auf das frische Gestein 1. (Vgl. auch Tab. 6d, S. 97!)

	1	2/1	3/1	4/1	5/1	6/1	7/1
SiO ₂ . .	61,60	0,914	0,814	0,775	0,791	0,831	0,707
Al ₂ O ₃ . .	14,80	1,023	1,212	1,58	1,66	1,45	1,66
Fe ₂ O ₃ . .	7,85	1,35	1,77	1,56	1,23	1,57	1,79
MgO . .	3,15	0,940	0,244	0,095	0,146	0,137	0,098
CaO . .	6,77	0,375	0,028	0,034	0,058	0,007	0,000
Na ₂ O . .	2,25	0,706	0,129	0,116	0,147	0,080	0,076
K ₂ O . .	1,85	0,838	0,178	0,130	0,151	0,060	0,060
Alk ₂ O . .	4,10	0,765	0,151	0,122	0,149	0,071	0,068
Gl.-V. . .	0,98	9,27	16,38	15,23	15,53	14,72	17,45
TiO ₂ . .	0,54	1,315	1,52	1,48	1,46	0,889	1,48
	99,79	100,60	100,41	100,16	100,48	100,55	100,63

Der Nachweis, ob und welche Zwischenstufen eines Verwitterungsprofils Durchgangsstadien für die Endstufen darstellen, ist kaum je sicher zu erbringen. Am ehesten wird man bei der (zwiebel-)schalenförmigen Verwitterung eines Gesteinsblockes eine derartige Annahme machen dürfen, da — gleichbleibende äußere Bedingungen vorausgesetzt — mit dem Vordringen der Verwitterung eben jede Schale einmal das Schicksal der darüberliegenden erfährt, obwohl natürlich auch da noch eingewandt werden könnte, daß die Zusammen-

setzung der Verwitterungslösungen, die die äußersten Schalen angriffen, nur von der Umgebung, die auf die tieferen Schalen einwirken, aber außerdem von der Zusammensetzung der unmittelbar darüberliegenden Schalen, d. h. des untersuchten Gesteins selbst, abhängen.

Tabelle 6b.

R.-Z. zu dem in Abb. 7b dargestellten Ablauf der Verwitterung eines Andesits von Java, bezogen auf die unmittelbar über dem frischen Kern liegende Schale 2.

	2	3/2	4/2	5/2	6/2	7/2
SiO ₂	56,39	0,890	0,848	0,866	0,908	0,774
Al ₂ O ₃	15,17	1,182	1,54	1,62	1,41	1,62
Fe ₂ O ₃	10,60	1,307	1,158	0,912	1,16	1,328
MgO	2,96	0,260	0,101	0,156	0,145	0,105
CaO	2,54	0,075	0,091	0,154	0,020	0,000
Na ₂ O	1,59	0,182	0,164	0,208	0,113	0,107
K ₂ O	1,55	0,213	0,155	0,181	0,071	0,071
Alk ₂ O	3,14	0,197	0,159	0,194	0,092	0,089
Gl.-V.	9,09	1,77	1,64	1,68	1,59	1,88
TiO ₂	0,71	1,154	1,127	1,112	0,676	1,127
	100,60	100,41	100,16	100,48	100,55	100,63

In dem folgenden Beispiele²⁰⁾ wird angenommen, daß die gestellten Voraussetzungen erfüllt sind: E. Blanck und E. v. Oldershausen (1932) haben eine Reihe von K. Helbig auf Java gesammelte Gesteine im frischen und verwitterten Zustande untersucht. Ein Andesit block bestand aus einem frischen Kern 1 und sechs darüberliegenden, deutlich voneinander unterscheidbaren Schalen 2, 3, 4, 5, 6, 7.

Tabelle 6c.

R.-Z. zu dem in Abb. 7c dargestellten Ablauf der Verwitterung eines Andesits von Java, bezogen auf die Schale 3.

	3	4/3	5/3	6/3	7/3
SiO ₂	50,16	0,952	0,972	1,021	0,869
Al ₂ O ₃	17,96	1,298	1,367	1,191	1,367
Fe ₂ O ₃	13,85	0,885	0,698	0,888	1,016
MgO	0,77	0,390	0,597	0,558	0,402
CaO	0,19	(1,21)	(2,05)	(0,263)	(0,000)
Na ₂ O	0,29	(0,896)	(1,14)	(0,620)	(0,586)
K ₂ O	0,33	(0,726)	(0,849)	(0,333)	(0,333)
Alk ₂ O	0,62	0,806	0,984	0,468	0,451
Gl.-V.	16,04	0,931	0,949	0,900	1,967
TiO ₂	0,82	0,975	0,964	0,585	0,975
	100,41	100,16	100,48	100,55	100,63

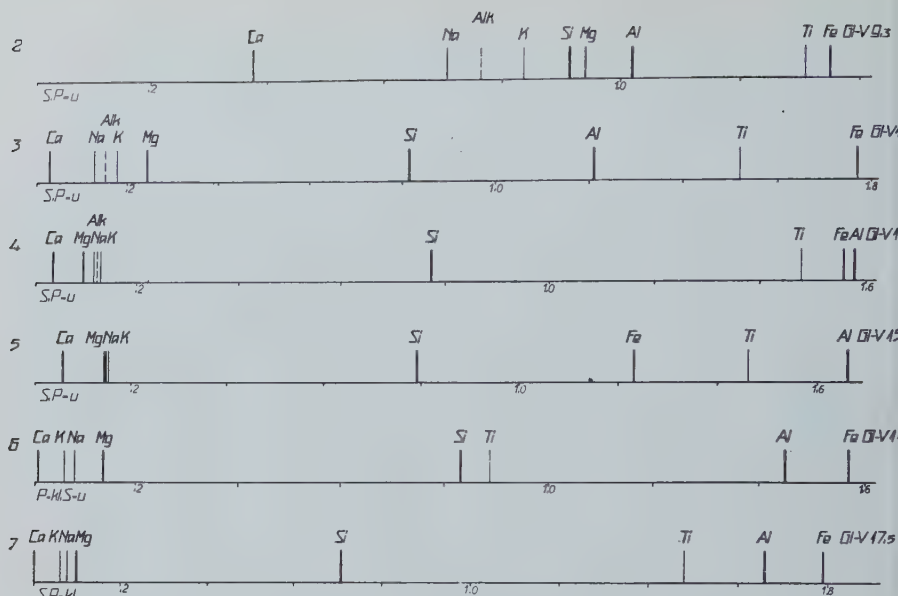


Abb. 7a. Andesit, Java, nach E. Blanck und E. v. Oldershausen 1932; verglichen mit dem frischen Kern 1.

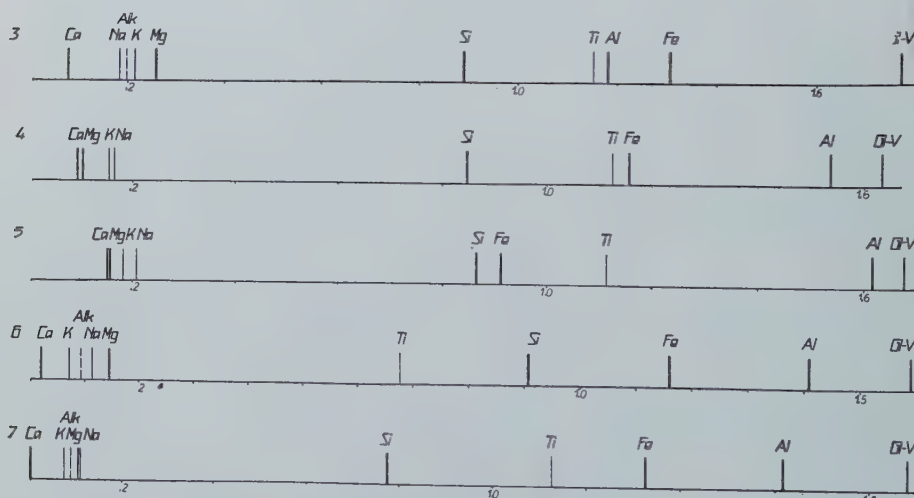


Abb. 7b. Andesit, Java, nach E. Blanck und E. v. Oldershausen 1932; verglichen mit innerster Schale 2.

In Abb. 7a (vgl. Tab. 6a S. 94 und Tab. 6d S. 97) ist der Verlauf der Verwitterung bei Vergleich der einzelnen Schalen mit dem innersten Kern dargestellt, in Abb. 7b (vgl. Tab. 6b S. 95) bei Bezug auf die am wenigsten angegriffene Schale 2, in Abb. 7c (vgl. Tab. 6c S. 95) bei Bezug auf die darüberliegende Schale 3.

Es läßt sich nun verfolgen, wie Kern 1 in Schale 2 (Abb. 7a, R.-B. 2), 2 in 3 (Abb. 7b, R.-B. 3) und 3 in 4 (Abb. 7c, R.-B. 4) übergangen.

Die Abb. 7a, 7b, 7c lassen weiterhin erkennen, wie sich die Stellung der Marken in einem R.-B. ändert, wenn man ein und dasselbe Gestein auf verschiedene Vergleichsgesteine bezieht, auf das frische, bzw. auf ein mehr oder weniger zersetztes: z. B. Gestein 4, bezogen

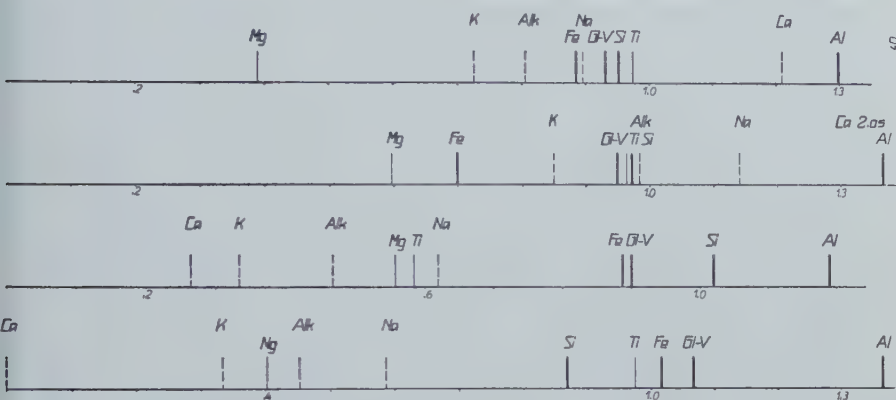


Abb. 7c. Andesit, Java, nach E. Blanck und E. v. Oldershausen 1932; verglichen mit Schale 3.

auf 1 (Abb. 7a, R.-B. 4), auf 2 (Abb. 7b, R.-B. 4) oder auf 3 (Abb. 7c, R.-B. 4). Dabei ergibt sich für manche Elemente ein ganz bemerkenswerter Wechsel der Angreifbarkeit.

Die Erörterung dieser Frage hat nicht etwa nur ein theoretisches, sondern auch ein durchaus praktisches Interesse. Denn in vielen

Tabelle 6d.

Molekularwerte nach Niggli der in den Abb. 5a, 5b, 5c und den Tab. 6a, 6b, 6c als Vergleichsbasis verwandten Andesite 1, 2, 3.

	1	2	3
si . . .	206	212	220
ti . . .	1,34	2,01	2,68
al . . .	29	33½	46½
fm . . .	35½	46½	50½
c . . .	24	10½	1
alk . .	11½	9½	2
k . . .	0,35	0,39	[0,43]
mg . .	0,45	0,36	0,10
c/fm . .	0,68	0,22	0,02

Fällen ist es einfach nicht möglich²¹⁾, ein Verwitterungsprodukt mit dem dazugehörigen Ursprungsgestein zu vergleichen. Dann ist zunächst immer zu prüfen, (durch Beobachtung im Gelände und mikroskopische Untersuchung der einzelnen Profilstufen), ob das am wenigsten verwitterte Gestein, auf das man jenes beziehen möchte, dafür ein Durchgangsstadium gebildet hat. Da dies nur in den seltensten Fällen mit einiger Sicherheit festzustellen sein wird, sind derartige Diagramme immer mit größter Vorsicht zu verwenden. Es liegen zahlreiche Untersuchungen vor, wo man — ohne sich um diesen Umstand überhaupt zu kümmern — unbedenklich z. T. schon stark verwitterte Gesteine zum Vergleich herangezogen und die aufgefundenen Verschiebungen dann als charakteristisch für den Verwitterungsablauf des untersuchten Granites, Syenites usw. angesehen und ausgegeben hat (z. B. E. Reichart, Quarzporphyr Muldenstein; W. J. Mead, Syenit Arkansas; H. Harrassowitz, Gneis Mangalore, ebenso manche der in der vorliegenden Untersuchung wiedergegebenen Profile), Urteile, die später häufig kritiklos in andere Untersuchungen übernommen wurden.

Als einer rühmlichen Ausnahme sei in diesem Zusammenhange Aug. Strengs gedacht, der — sich dieser Fehlerquelle durchaus bewußt — wenigstens versuchte, die ursprüngliche Zusammensetzung des nicht mehr völlig frischen Bezugsgesteines zu ermitteln. Er ging dabei von der Annahme aus, daß ein schwach verändertes Gestein, z. B. ein Porphy, in derselben Art und Weise aus einem frischen hervorgehe, wie ein stärker zersetztes aus dem schon schwach veränderten.

Hie und da mögen derartige Überlegungen tatsächlich einmal am Platze sein, doch ist es sehr schwer, dies für eben jene Fälle nachzuweisen, obwohl heute Integrations- und U.-Tisch auch hier weiterzuhelfen vermögen. Denn die anfängliche Tendenz im Abbau kann sehr schnell von einer anderen abgelöst werden. (Abb. 7a, b, c!)

In der Tat ist z. B. bei mehrstufigen Verwitterungsprofilen häufig — um nicht zu sagen: regelmäßig — zu beobachten, daß sich mit dem Fortschreiten der Verwitterung die Reihenfolge der Elemente im R.-B. ändert, d. h. die Angreifbarkeit der einzelnen Oxyde wechselt. Zwei Fälle sind zu unterscheiden:

1. die Angreifbarkeit wechselt bei Bezug der verschiedenen Verwitterungsstufen auf das frische Gestein,
2. die Angreifbarkeit wechselt beim Vergleich mit dem frischen Gestein nicht, wohl aber bei Bezug auf ein weniger verwittertes Gestein. (Vgl. z. B. R.-B. 4 in den Abb. 7a, 7b und 7c!)

Dieser Wechsel kann auf verschiedenen Ursachen beruhen, die bald einzeln, bald gleichzeitig bzw. nacheinander gewirkt haben mögen:

a) Das am Aufbau verschiedener Mineralien des betroffenen Gesteins beteiligte Element M ist in dem einen Mineral (M) fester als in einem anderen (B) gebunden. Bei der Verwitterung des Gesteins wird eine gewisse Menge von M in Lösung weggeführt, die zum größeren Teil aus dem Mineral B, zum geringeren Teil aus M stammt. Sobald das Mineral B abgebaut ist, wird das Verhalten des Elementes M bei der Verwitterung nur noch von dem widerstandsfähigeren Mineral M abhängen; die Angreifbarkeit wird sinken, die Marke für M im Reihungsdiagramm sich infolgedessen mehr und mehr vom Nullpunkt entfernen und gegebenenfalls Elemente, die zuvor weiter rechts standen, hinter sich lassen.

b) Im Verlaufe der normalen Verwitterung entstehen Abbauprodukte, aus denen sich neue Mineralien mit neuen Eigenschaften bilden (etwa den Verwitterungsagentien gegenüber widerstandsfähigere Mineralien), so daß darin gebundene Elemente nach anfänglichen Verlusten wieder angereichert werden.

Die neu gebildeten Mineralien (evtl. auch die Reste alter) können weiterhin in besonderem Maße die Fähigkeit zum Ionenaustausch besitzen; sie werden dann von einem bestimmten Zeitpunkte ab gewisse Elemente, die anfänglich in Lösung weggeführt wurden, zurückbehalten, gegebenenfalls sogar aus durchströmenden Verwitterungslösungen des benachbarten Gesteins aufnehmen, so daß das Verwitterungsprodukt am Ende reicher daran ist, als das frische Gestein.

c) Es tritt ein Wechsel in den äußeren Umständen ein dadurch, daß die oberste Verwitterungsschicht abgetragen wird, durch Veränderungen im Grundwasserstand, durch Eingriffe des Menschen (Anlage von Steinbrüchen, Sandgruben, Braunkohlengruben, Drainage, Hausbau, Rodung von Wäldern usw.), durch Tiere oder u. U. auch durch kosmische Einwirkungen (Klimaänderung). Dadurch können z. B. von einem gewissen Zeitpunkte ab Lösungen zugeführt werden, die mit bisher in Lösung weggeführten Elementen unlösliche Mineralien bilden (Entstehung gewisser Pseudomorphosen) oder die umgekehrt zunächst widerstandsfähige Mineralien angreifen und dadurch die Löslichkeit bestimmter Elemente vergrößern.

Bei der eingangs bereits erwähnten Gegenüberstellung der gebräuchlicheren Berechnungsverfahren (1932, S. 156f.) ergab sich nebenher, daß in den Verwitterungsprodukten des Basaltes vom Wacheberge das Titan in ganz besonderem Maße angereichert worden war. Zwar ist bereits früher von anderer Seite auf die Widerstandsfähigkeit mancher Ti-Mineralien²²⁾ gegenüber den Verwitterungsagentien mehrfach und gelegentlich auch auf besonders hohen Titangehalt in Verwitterungs-

produkten mancher Gesteine hingewiesen worden, der ganz offenbar auf die Bildung z. T. noch unbekannter sekundärer Mineralien²³⁾ zurückzuführen ist; spezielle Untersuchungen über das Verhalten des Titans bei der Verwitterung liegen m. W. jedoch bisher nicht vor²⁴⁾, dafür aber eine große Anzahl von Untersuchungen über Gesteinsverwitterung, in denen TiO_2 bestimmt, im übrigen jedoch nicht weiter beachtet wurde. Es erschien deshalb — bevor neue Spezialuntersuchungen über das Verhalten des Titans bei der Verwitterung in Angriff genommen werden — zweckmäßig und lohnend, zunächst einmal das vorhandene Analysenmaterial in dieser Hinsicht auszuwerten.

Nach den bisherigen Ausführungen läßt sich nun das Verhalten des Titans nicht absolut, sondern nur im Zusammenhang mit dem anderer Elemente beurteilen. Es genügt nicht, dazu einige Elemente, etwa die mengenmäßig vorherrschenden, herauszugreifen. Vielmehr ist es im Interesse der Erkenntnis aller Zusammenhänge notwendig, das Titan auf alle überhaupt bestimmten Elemente zu beziehen.

Wenn aber schon auf das Verhalten der übrigen Elemente eingegangen werden mußte, war es naheliegend — und vom Standpunkt der Ökonomie wissenschaftlicher Arbeit auch zweckmäßig —, das Verhalten aller Elemente nicht nur im Hinblick auf die Stellung des für die gesamte Verwitterungslehre ja weniger bedeutsamen Titans, sondern ganz allgemein darzustellen. Ich habe deshalb bei der Zusammenstellung der Analysen von vornherein auch solche berücksichtigt, in denen das Titan nicht oder ungenau bestimmt worden war.

Zunächst wurden alle überhaupt erreichbaren Verwitterungsprofile gesammelt; doch habe ich für die vorliegende Untersuchung die Sedimente wieder ausgeschieden, nicht nur um den Umfang der Arbeit nach Möglichkeit zu verringern, sondern auch, weil sie gewisse Besonderheiten im Verhalten einzelner Elemente erwarten lassen, weil bei ihnen manche der an Untersuchungen über chemische Verwitterung zu stellenden Voraussetzungen besonders schwer zu erfüllen und nachzuprüfen sind und weil sie zum Teil infolge ihrer Entstehung schon im frischen Zustande der petrographischen Untersuchung besondere Schwierigkeiten bereiten.

Aufgenommen habe ich alle mir bekannt gewordenen Analysen der letzten 50 Jahre²⁵⁾, von älteren solche, welche in neueren Untersuchungen vergleichsweise wiedergegeben wurden und solche, an denen ein anderes Berechnungsverfahren erstmalig erprobt wurde. Ganz bewußt habe ich auch Profile angeführt, die den später noch darzulegenden Anforderungen²⁶⁾ an Analysen von Verwitterungsprodukten nicht allenthalben entsprechen, um zu veran-

lassen, daß sie in Zukunft ausgeschaltet werden. Bei vielen Profilen ist eine Kontrolle in dieser Hinsicht überhaupt nicht möglich, so daß man in den allermeisten Fällen den tatsächlichen Wert des Profils nicht einmal abschätzen kann. Insgesamt werden gegen 200 Profile besprochen, in der vorliegenden ersten Mitteilung eine Reihe von Graniten und Quarzporphyren²⁷⁾ aus Deutschland. Sie geben mir zugleich die Gelegenheit, die Brauchbarkeit des Darstellungsverfahrens der R.-B. in einem größeren Rahmen zu erweisen. Auf das Verhalten der einzelnen Elemente, wie es sich auf Grund der angeführten Profile ergibt, werde ich in einer demnächst erscheinenden 2. Mitteilung näher eingehen.

In einem weiteren Beitrag sollen die Voraussetzungen, die an jede Untersuchung chemischer Gesteinsverwitterung gestellt werden müssen, nochmals ausführlichst dargelegt²⁶⁾ und das Verhalten der hier nicht besprochenen Granite und sauren Gang- und Erguß-äquivalente anderer Länder untersucht, in einigen späteren Mitteilungen die Veränderungen im Chemismus der übrigen Eruptivgesteine und schließlich die auf diese Weise gewonnenen Erfahrungen über das Verhalten der einzelnen Elemente (bes. des Titans) bei der chemischen Verwitterung zusammengefaßt werden.

Ich hoffe, mit dieser „Bilanz“ unserer bisherigen Kenntnisse über die Veränderungen im Chemismus der Eruptivgesteine durch die Verwitterung zukünftige Untersuchungen in dieser Richtung ganz allgemein zu erleichtern, vor allem auch hinsichtlich des Studiums der Literatur, und im besonderen auch die Ausfüllung mancher aufgezeigten Lücke und die Nachprüfung der als unsicher erkannten Profile anzuregen.

Jedem der folgenden Profile ist eine mehr oder weniger umfangreiche Liste der Arbeiten vorangestellt, in denen es angeführt bzw. erwähnt wird, oder die für das Verständnis des Verwitterungsvorganges an dem betroffenen Orte bedeutsam sind.

Um die einzelnen R.-B. auch für sich allein verständlich zu machen, hat es sich nicht vermeiden lassen, gewisse Angaben in den Erläuterungen gelegentlich zu wiederholen. Dagegen habe ich den an sich naheliegenden Gedanken, bei jedem Profil alles das zusammenzustellen, was darüber überhaupt einmal in irgendeinem Zusammenhange gesagt worden ist, nur in dieser ersten Mitteilung, und auch da nicht allenthalben, einigmaßen vollständig durchgeführt.

Man ist erstaunt, wie oft gewisse Analysenpaare immer wieder vergleichsweise herangezogen werden, wobei man leider hin und wieder vergaß, die Originalarbeit, der man sie entnahm, zu nennen.

Ein besonders „schönes“ Beispiel dafür, wie wenig Wert man noch Ende des vorigen Jahrhunderts auf die Angabe der benutzten

Quellen legte und wie dadurch der Name des Forschers, der die Untersuchungen ausgeführt hat, völlig in Vergessenheit geraten kann, bietet das Profil von Alt-Mittweida (s. S. 174!), das J. Lemberg 1876 in der *Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft* neben zahlreichen anderen beschrieben hat. 1893 gibt es J. Roth im 3. Band der *Allgemeinen und chemischen Geologie* nach einer Umrechnung der Analysen auf 100,00% wieder (die Summe bei Lemberg weicht an sich erheblich davon ab), fügt aber den Wert für H_2O in der ursprünglichen Höhe bei. 1902 übernimmt E. Weinschenk das Analysenpaar als „typisch“ für Granitverwitterung in die *Grundzüge der Gesteinskunde I*, ohne den Namen Lembergs zu erwähnen. Unter Bezugnahme auf E. Weinschenk erscheint das Profil 1923 bei V. Pollack, 1924 (neben der Lembergschen Analyse in der ursprünglichen Form) bei E. Blanck und J. Petersen und 1932 bei A. Johannsen; es ist wahrscheinlich auch noch in manche andere Arbeit über chemische Verwitterung eingegangen.

Ebenso ungerechtfertigt wie das Verschweigen der Quelle, aus der man schöpfte, ist die häufige Unterdrückung des Namens des Analytikers, dessen Arbeit doch für jede Untersuchung über chemische Verwitterung mit die Grundlagen schafft, und von dessen Zuverlässigkeit das Ergebnis der Berechnung der Verschiebungen im Chemismus weitgehend beeinflußt wird. Es ist ganz sicher, daß so manche der Sondertendenzen, die man bei der Verwitterung eines bestimmten Gesteines eines bestimmten Ortes festgestellt zu haben glaubt, in Wirklichkeit gar nicht vorhanden ist, sondern nur durch fehlerhafte Analysen „erzeugt“ wurde. Deshalb gewinnt man bereits aus dem Namen des Analytikers und u. U. aus der noch beige-fügten Jahreszahl Anhaltspunkte zur Beurteilung der Brauchbarkeit der Analysen. Konnte der Name ermittelt werden, ist er deshalb stets angegeben worden.

Da für jede Analysenreihe sowohl die Originalarbeit als auch die späteren Untersuchungen, in denen sie angeführt wird, genau genannt und somit leicht nachzuschlagen sind, glaubte ich auf die Wiedergabe der zahlreichen Analysen der Verwitterungsprodukte im allgemeinen verzichten zu können. Nur die Analysensumme ist immer angeführt worden²⁸⁾, einestails weil sie sich leicht in den Tabellen unterbringen ließ, andernteils als ein bescheidener, leider (wegen der bekannten Schwierigkeiten bei der exakten Bestimmung der Elemente des „Glühverlustes“) gerade bei zersetzten Gesteinen sehr unsicherer²⁹⁾ Anhaltspunkt für den Wert der betr. Analysen. In der ersten Spalte einer jeden Tabelle steht die Analyse des frischen bzw. am wenigsten angegriffenen Gesteins; außerdem sind die R.-Z. selbst — den verschiedenen Stärken der Marken in den R.-B. entsprechend — je nach ihrer Zuverlässigkeit verschieden fett³⁰⁾ gedruckt worden, so daß sich der Leser aufs eingehendste über jedes Profil unterrichten kann, wenn ihm in einem einzelnen Falle die Darstellung der Elemente im R.-B. zu roh sein sollte. Daß bei den R.-Z. vielfach die letzten Ziffern unsicher sind, wurde schon

oben betont; sie sind nur angegeben worden, um gegebenenfalls die direkte Berechnung der Verluste nach Streng zu ermöglichen.

Soweit dies nach den Angaben in der Originalarbeit überhaupt möglich war, habe ich auch die analysierten Profilstufen sehr eingehend beschrieben, da ohne Zweifel die Lagerungsverhältnisse für Vergleiche ganzer Profile untereinander und auch einzelner Diagramme eines Profils unter sich von größter Bedeutung sind.

Leider hat man — wie schon betont — in vielen älteren Untersuchungen darauf keine Rücksicht genommen und Analysen von Verwitterungsprodukten miteinander verglichen, ohne sich um die besonderen örtlichen Bedingungen und den Grad der Zersetzung zu kümmern und Unterschiede in der Art der Verwitterung an verschiedenen Orten konstruiert, wo es sich lediglich um Unterschiede im Grade der Zersetzung handelt.

Granit. Lammersdorf, Hohes Venn.

Tab. 7, Abb. 8.

Quellen:

- A. v. Lasaulx 1884, S. 431, 442 ff.
A. Dannenberg und E. Holzapfel 1897, S. 13.
E. Blanck und J. Petersen 1924, S. 188.

Profil:

- I: frisch, mittelkörnig, biotitreicher als II; Biotit bereits z. T. gebleicht, Or und Pl ebenfalls immer mehr oder weniger zersetzt, wobei „Kaolin“ und Muskovit gebildet worden sind. Kaolin ist als feinkörnige Trübung „ohne weiteres“ zu erkennen (A. v. Lasaulx, S. 9). F*: Herzogenhübel.
II: frisch, feinkörnig, stärker zersetzt als I, im übrigen mikroskopisch mit I fast völlig übereinstimmend. F: Bahneinschnitt nw. Lammersdorf.
III: verwittert. F: wie II!

Analysen:

- I: L. Schmitz,
II, III: Frederick H. Hatch.

v. Lasaulx S. 443: „In dem Resultat der beiden Analysen läßt sich der Gang der Umwandlung und Verwitterung deutlich wiedererkennen, wie ihn das Mikroskop gezeigt hat. Die Zunahme der Tonerde mit dem Wassergehalt entspricht der Bildung von Kaolin. Die nur geringe Abnahme der Alkalien ist durch die Bildung des sekundären Glimmers erklärt, der zur Reihe des Na-haltigen Kaliglimmer gehören muß. Die Abnahme der Magnesia hängt mit dem Verschwinden des Biotit zusammen.“

*) F = Fundort.

„Der Alkaligehalt ist im ganz frischen Gestein ohne Zweifel noch wesentlich höher gewesen. Da nach Analogie der Verwitterung bei anderen Graniten wohl anzunehmen ist, daß der Na-Gehalt zuerst und schneller abnimmt als der K-Gehalt, so würde eine beträchtlichere Anwesenheit von Plagioklas im frischen Gestein daraus zu folgern sein, als sie die mikroskopische Untersuchung erkennen läßt. Dagegen spricht der nur geringe Kaligehalt, der freilich auch im frischen Gestein bedeutender gewesen sein mag. ... die Zunahme der Kieselsäure läßt auf neugebildeten Quarz schließen. In der Tat erscheint das zersetzte Gestein quarzreicher, was jedoch auch nur darin beruhen kann, daß der Quarz als einziger frischer Gemengteil mehr hervortritt.“ (Sperrungen von mir!)

Nach A. Dannenberg stellen die Analysen I, II, III „eine fortlaufende Reihe im Sinne der fortschreitenden Verwitterung dar“.

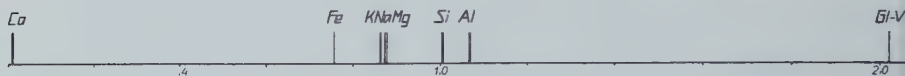


Abb. 8. Lammersdorf.

„Das Bezeichnendste ist die starke Abnahme des Kalkgehaltes, während diese bei den Alkalien nur sehr unbedeutend ist (I und II haben fast gleichen Alkaligehalt). Ferner tritt eine deutliche Zunahme bei der Tonerde hervor im Verhältnis von (rund) 15:18:19.“

Die Bauschanalysen werden also unmittelbar verglichen, sogar trotz verschiedener Zahlen für den Glühverlust (1,34 %, 2,01 %, 4,07 %).

E. Blanck und J. Petersen (1924, S. 188) entnehmen diesem „hinsichtlich seines Vorkommens nicht ganz vergleichbaren Material, daß die starke Abnahme des Kalkgehaltes die bezeichnendste Erscheinung des ganzen Prozesses ist, während sich eine solche bei den Alkalien nur sehr unbedeutend erweist. Beim Kali kann sogar eigentlich hiervon nicht gesprochen werden. Magnesia erfährt ebenso wie Al_2O_3 und Fe_2O_3 eine geringe Zunahme, während die Kieselsäure etwas abnimmt.“

Nach den Molekularzahlen Niggli's weichen I und II wesentlich voneinander ab: II ist etwas basischer, etwas *al*-reicher, viel *c*-ärmer und enthält wesentlich mehr von der *fm*-Gruppe als I. Außerdem herrscht in II K stark vor (*k* bei I: 0,27, bei II: 0,41). Der niedrige Wert für *c*, sowie die hohe *k*-Zahl in II sind möglicherweise — wenigstens zu einem gewissen Teil — auf beginnende Verwitterung zurückzuführen. III unterscheidet sich von II durch den völligen Mangel an Kalk und die hohe *al*-Zahl von 55. *fm*, *alk*, *k* und *mg* hingegen stimmen weitgehend überein.

Erst durch eine erneute Überprüfung und Ausmessung von Dünnschliffen wäre festzustellen, ob der Lammersdorfer Granit von vornherein reicher an Kalifeldspat ist als das Gestein vom Herzogenhübel oder ob die Differenz in der k -Zahl nur auf Verwitterungsvorgänge (etwa Austausch von Na gegen K) zurückzuführen ist.

Tabelle 7.
Lammersdorf, Hohes Venn.

	I	II	III	III/II
SiO ₂	70,28	66,88	67,20	1,006
Al ₂ O ₃	14,93	17,89	19,10	1,069
Fe ₂ O ₃	1,42	3,75	2,84	0,757
FeS ₂	1,34	.	.	.
MnO	0,06	.	.	.
MgO	0,76	1,53	1,34	0,876
CaO	3,29	1,44	Sp.	skl
Na ₂ O	4,57	3,55	3,10	0,873
K ₂ O	2,62	3,77	3,25	0,862
Alk ₂ O	7,19	7,32	6,35	0,867
Gl.-V.	1,44	2,01	4,07	2,02
H ⁺		1,93	3,44	(1,78)
Σ	100,71	100,82	100,90	100,90
si	328	290	328	
al	41½	46	55	
fm	13½	22	20	
c	16½	6½	0	
alk	28½	25½	25	
k	0,27	0,41	0,41	
mg	0,39	0,45	0,48	
c/fm	1,21	0,30	0,001	

Obwohl *al* in II gegenüber I nur um 4½ Einheiten höher erscheint, weist der „frische“ Granit II einen *al*-Überschuß von 14 Einheiten auf. Er ist ebenso wie der bei sauren Graniten anderer Fundorte oft beobachtete Tonerdeüberschuß im wesentlichen wohl darauf zurückzuführen, daß — wenn das Gestein auch äußerlich noch verhältnismäßig frisch erscheinen mag — bereits erhebliche Mengen CaO aus den Plagioklasen weggeführt worden sind. Im Verhältnis Na:K haben zwar auch geringe Verschiebungen stattgefunden, der Gesamtbestand der Alkalien aber ist nur wenig verändert.

Könnte man tatsächlich I, II, III in einem Profil vereinigen, dann läge ein solches mit einem „Umkehrpunkt“³¹⁾ in bezug auf *si* vor.

Wegen der in dieser Hinsicht bestehenden Unsicherheit habe ich I ausgelassen und nur III mit II verglichen. Es handelt sich bei dem

R.-B. also um die Weiterverwitterung eines selbst nicht mehr ganz frischen Granites. Das Diagramm gilt daher nur, wenn III durch das Stadium II hindurchgegangen ist. Unter dieser Voraussetzung hat Si gegenüber Al geringe Einbußen erlitten, während die Alkalien und Mg etwa 20%, Eisen 30% und Ca fast 100% des ursprünglichen Bestandes in II verloren haben. Der Glühverlust ist um knapp 100% gestiegen.

Durch Berechnung der Quotienten *ba* bzw. *B* nach Harrassowitz würde das unterschiedliche Verhalten von Ca einerseits und K, Na andererseits verwischt werden³²⁾.

Granit. Steinbruch am Schenkenberg, nö. Lindenfels, Odenwald.

Tab. 8, Abb. 9.

Tabelle 8.

Schenkenberg, Odenwald. Steinbruch II.

	6	5/6	4/6	3/6	2/6	1/6
SiO ₂ . . .	73,70	1,00	0,969	0,960	0,970	0,702
Al ₂ O ₃ . . .	12,86	1,123	1,25	1,158	1,02	0,640
Fe ₂ O ₃ . . .	3,00	0,766	0,976	1,167	1,20	0,846
MgO . . .	0,53	0,622	0,735	0,925	1,17	0,792
CaO . . .	1,63	0,332	0,613	0,301	0,392	0,399
Na ₂ O . . .	2,84	1,154	0,680	0,756	0,735	0,566
K ₂ O . . .	4,98	0,856	0,844	0,990	0,518	0,504
Alk ₂ O . . .	7,82	0,963	0,784	0,905	0,597	0,527
H ₂ O ⁺ . . .	0,44	1,32	2,86	3,82	6,45	2,04
H ₂ O ⁻ . . .	0,17	(2,18)	(3,70)	(5,76)	(10,0)	(32,2)
CO ₂ . . .	0,07	(0,571)	(1,0)	(1,428)	(1,428)	(3,86)
TiO ₂ . . .	0,13	(1,15)	(1,77)	(2,00)	(3,08)	(3,31)
P ₂ O ₅ . . .	0,05	(0,60)	(1,2)	(1,4)	(1,4)	(2,2)
Σ . . .	100,22	100,05	100,02	100,10	100,22	100,10

Quelle:

E. Blanck 1932, S. 555, 562.

Profil:

gesammelt von S. Passarge, bei Blanck als „Steinbruch II“ bezeichnet.

6: Völlig frischer, gneisartiger Granit.

5: Stark zersetzter Granit. Der Biotit ist z. T. gebleicht.

4: Das Gestein ist in eine braune, leicht zerbrechliche Masse übergegangen.

3: Gelbrötlichbraun gefärbter Grus.

2: Hellbraun gefärbter lehmiger Sand.

1: Braunschwarz gefärbte Humusdecke.

2 liegt in ½ m Tiefe, 5 in 7 m Tiefe. Es handelt sich um ein Profil im engeren Sinne.

Analysen:

W. Dörfeldt und H. Keese.

E. Blanck vergleicht die Bauschanalysen 1. unmittelbar, 2. nach Umrechnung auf 100,00% unter Ausschaltung des Glühverlustes, 3. nach Umrechnung auf 100,00 Mol.-% unter Ausschaltung von Humus und H_2O^- .

Nach den Zahlen für CO_2 , H_2O^+ , H_2O^- und Humus sei ein Fortschreiten der Verwitterung von 6 $\rightarrow$ 1 deutlich festzustellen. Die Mineralanteile weisen jedoch einen mehr oder weniger schwankenden Gehalt auf, der sich z. T. sprungweise ändert, so daß von einem Ablauf der Verwitterung in einer bestimmten Richtung nicht die Rede sein kann. Vergleicht man die Bauschanalysen unmittelbar, so nehme

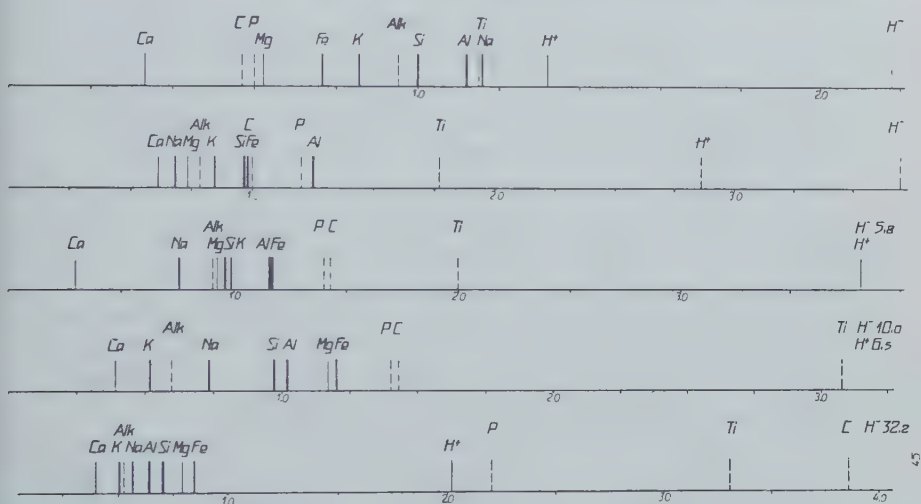


Abb. 9. Schenkenberg b. Lindenfels III.

im allgemeinen einerseits SiO_2 mit dem Fortschreiten der Verwitterung ab und TiO_2 andererseits ständig zu, für Al_2O_3 sei aber von 6 $\rightarrow$ 4 Zunahme, von 3 ab eine starke Verminderung des Gehaltes zu verzeichnen. Wenn die Analysen glühverlustfrei umgerechnet werden, dann fällt der Wert für SiO_2 von 6 $\rightarrow$ 3, um in 2 und 1 auf etwa ebenso hohe Werte wie in 6 anzusteigen, während Al_2O_3 umgekehrt von 6 $\rightarrow$ 4 zunächst ansteige und dann bis 1 noch unter den Wert von 6 fällt. Die Zahlen von Ti und P steigen von 6 $\rightarrow$ 1 an. Fe, Ca, Mg, K, Na lassen keine bestimmten Tendenzen erkennen. Immerhin ergebe sich insgesamt trotz vieler Unregelmäßigkeiten für Si, Ti, Fe, Mg und P eine gewisse „Zunahme“, eine „Abnahme“ für Al, Ca und Alk.

Die Niggli-Berechnung für das frische Gestein 6 führt zu folgenden Zahlen: 402 si, 41½ al, 16½ fm, 9½ c, 32½ alk, 0,52 ti, 0,13 p; $k = 0,54$, $mg = 0,26$, $c/fm = 0,57$.

Nach dem Reihungsbild steht in allen Diagrammen die Ca-Marke dem Nullpunkt am nächsten, während sich umgekehrt Ti bis auf 5, wo es zusammen mit Na in der Nähe von Al steht, immer ziemlich weit rechts befindet. Die Alkalien erscheinen in allen Stadien verhältnismäßig widerstandsfähig; in 5, 2 und 1 hat K gegenüber Na stärkere Verluste erlitten. Al ist — abgesehen von dem ja nur in geringer Menge anwesenden Ti — in 5 (hier allerdings von Na um ein Geringes übertroffen), 4, 3 das widerstandsfähigste Element. In 2 haben sich die Marken für Mg und Fe ziemlich weit nach rechts geschoben; in 1 steht schließlich auch noch Si rechts von Al. Verglichen mit Al ist also in 5 bis 2 eine geringe „Entkieselung“ eingetreten. Die „Richtung“ auf Kaolinisierung, die man nach Harrassowitz in Mitteleuropa ganz allgemein beobachten kann, scheint hier also (wenn man nur nach den Änderungen im Chemismus urteilt) eingeschlagen worden zu sein. Die Stellung der Marken für Si und Al in 1 wird möglicherweise durch ein rein mechanisches Ausspülen feinsten Tonteilchen hervorgerufen; möglicherweise ist aber auch die Tonerde allein unter dem Einfluß von Humusstoffen abgewandert. Die Marke für Mg steht in den ersten Stadien der Verwitterung ungefähr in der Mitte zwischen Ca und Si, in den beiden obersten Profilproben rechts von Si und Al in unmittelbarer Nachbarschaft von Fe, u. U. infolge einer Anreicherung der Glimmer im Boden. Fe läßt im großen und ganzen im Verlaufe der Verwitterung eine immer stärker werdende Anreicherung erkennen.

Es ist hier nochmals ausdrücklich darauf aufmerksam zu machen, daß bei der Auswertung der R.-B. nicht etwa die Abstände zwischen den einzelnen Marken als Maß für die Verluste betrachtet werden dürfen. Wenn irgendwelche quantitative Aussagen gemacht werden sollen, ist immer zunächst einmal zu entscheiden, welches Element als unversehrt anzusehen bzw. zwischen welchen beiden Elementen der konstante Punkt anzunehmen ist. Dann lassen sich ja die Verluste ohne weiteres mit Hilfe des Deckblattes ablesen. Je näher der als konstant betrachtete Punkt dem Nullpunkt steht, um so höhere Verluste entsprechen einer gleichen Differenz in der Lage zweier Marken. Wenn in R.-B. 5 Al als unverändert betrachtet wird, ist Reihe 5 des Blattes zu verwenden. Für Ca ergeben sich danach bereits 70% Einbuße in diesem 1. Verwitterungsstadium.

R.-B. 1 ist, um Ti und C noch maßstäblich darstellen zu können, in diesem Profil insofern ungünstig gezeichnet, als in diesem Diagramm der konstante Punkt so weit links liegen dürfte, daß das Deckblatt zum Ablesen der Verluste leider nicht zu verwenden ist.

Granit. Nordseite des Schenkenberges nö. Lindenfels, Odenwald, sw. der Siedlung „das Gesäß“.

Tab. 9, Abb. 10.

Quelle:

E. Blanck 1932, S. 560.

Profil: Gesammelt von S. Passarge, bei Blanck als „Profil III“ bezeichnet.

„5: Gneisartig struierter Granit, dessen Orthoklas schon etwas zersetzt erscheint, während Quarz und Biotit noch frisch sind. Z. T. sind aber auch schon rote und rötliche Eisenausscheidungen bemerkbar. Auf den Kluftflächen befinden sich rot gefärbte Verwitterungsanflüge.

4: Stark verwitterter Granit, dessen Bruchstücke sich leicht mit der Hand zerbröckeln lassen. Sie befinden sich in einem nur noch losen Gesteinsverbande.

3: Granitgrus von z. T. bis Nußgröße, zumeist aber geringer.

2: Feiner, blaßrot gefärbter, sandiger Lehm ohne Anteile über 2 mm Korngröße.

1: Durch Humus dunkel gefärbter Ackerboden, gleichfalls ohne Anteile über 2 mm Korngröße.

Stufe 2 beginnt in $\frac{1}{2}$ m, Stufe 3 in 1 m, Stufe 4 in 2 m Tiefe, Stufe 5 bei etwa $2\frac{1}{2}$ —3 m Tiefe.“

Analysen:

W. Dörfeldt und H. Keese.

Blanck vergleicht die Bauschanalysen sowohl unmittelbar, als auch nach Umrechnung auf 100,00% unter Ausschaltung des Glüh-

Tabelle 9.

Schenkenberg, Odenwald. „Profil III.“

	5	4/5	3/5	2/5	1/5
SiO ₂ . . .	74,39	1,00	1,016	1,011	0,913
Al ₂ O ₃ . . .	14,92	0,951	0,849	0,767	0,714
Fe ₂ O ₃ . . .	1,78	1,00	1,23	1,376	1,325
MgO . . .	0,25	(1,00)	(0,800)	(1,92)	(0,960)
CaO . . .	0,78	0,346	0,141	0,666	0,923
Na ₂ O . . .	2,93	1,03	0,955	0,662	0,789
K ₂ O . . .	3,27	1,125	1,42	1,112	1,10
Alk ₂ O . . .	6,20	1,079	1,201	0,901	0,951
H ₂ O ⁺ . . .	1,01	0,881	1,15	2,01	4,02
H ₂ O ⁻ . . .	0,74	1,07	1,24	1,90	3,22
CO ₂ . . .	Sp.	gr.	u.	gr.	gr.
TiO ₂ . . .	0,20	(0,900)	(0,850)	(1,05)	(1,05)
Σ	100,25	99,50	99,72	99,76	100,52

verlustes, als auch nach Umrechnung auf Molekularprozent unter Ausschaltung von H₂O⁻ und Humus.

Aus den glühverlustfrei berechneten Analysen gehe hervor, daß SiO₂ von 5 → 2 steigt und dann wieder fällt. Ähnliches gelte für Fe und K, während bei Mg, Ti und Na „im gewissen Grade auf ein Gleich-

bleiben“, bei Na „mit abklingender Tendenz, geschlossen werden“ könne. Nur Al und Ca lassen — bis auf das Endprodukt 1 — „eine deutliche Verminderung ihres Gehaltes mit zunehmender Verwitterung“ erkennen.

Die Berechnung der Molekularzahlen nach Niggli ergibt bereits für das frische Gestein ein Überschuß von $18\frac{1}{2} al$. Die Einzelwerte lauten: 457 *si*, 54 *al*, $10\frac{1}{2} fm$, 5 *c*, $30\frac{1}{2} alk$, 0,92 *ti*; $k = 0,42$, $mg = 0,22$, $c/fm = 0,49$.

Es kann sich also unmöglich um einen normalen frischen Granit handeln. Blanck bemerkt, daß das Gestein der Stufe 5 nicht mehr völlig frisch sei. Vom rein chemischen Standpunkte aus könnte man auch die „gneisartige Struktur“ mit Aufnahme von tonreichem sedimentären Material in Zusammenhang bringen und auf diese Weise die hohe *al*-Zahl erklären.

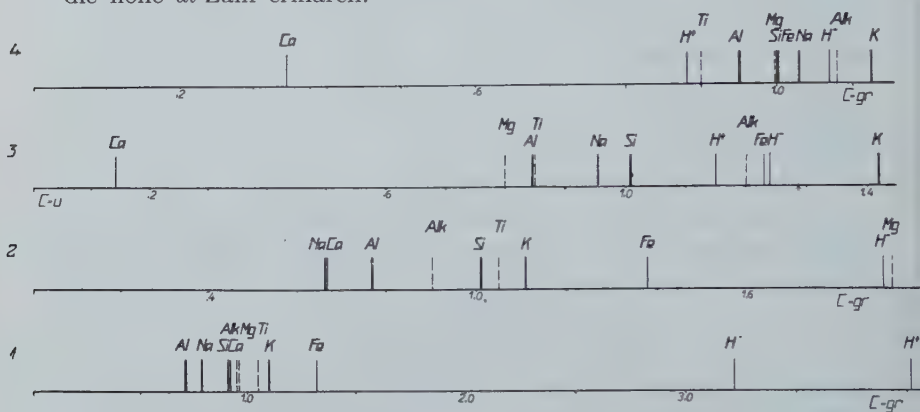


Abb. 10. Schenkenberg. b. Lindenfels III.

Alle vier R.-B. weisen gemeinsame Züge auf: Verglichen mit Si hat Al deutliche Verluste erlitten, die von 4 → 2 immer mehr zunehmen (in 4:5 %, in 3:15 %, in 2:25 %, 1:20 %). K ist gegenüber den meisten Elementen beträchtlich angereichert worden, während Na, bezogen auf Si und Al, von 4 → 2 ansteigende Einbußen erlitten hat. Ca ist in 4, 3 und 2 das am stärksten betroffene Element; in 1 hingegen erscheint es widerstandsfähiger. Vielleicht hat die Verwitterung in den beiden Endstufen von vornherein einen anderen Weg eingeschlagen. Fe ist neben K gegenüber den meisten anderen Elementen am stärksten angereichert worden. Den umherspringenden Marken für Mg ist wegen des geringen Gehaltes im frischen Gestein nicht viel Bedeutung beizulegen. Auch Ti ist unsicher.

Bemerkenswert ist in 4 und 3 noch H⁺, das in 4 überhaupt nicht, in 3 nur wenig angereichert wurde. Erst die Fraktionen 2 und 1 lassen eine beträchtlichere Wasseraufnahme — sowohl von H⁺ als auch H⁻ — erkennen.

Granit. Steinbruch a. d. Südseite des Schenkenberges, Lindenfels, Odenwald.

Tab. 10, Abb. 11.

Quelle:

E. Blanck 1932, S. 554, 557f.

Profil: Gesammelt von S. Passarge, bei Blanck als „Steinbruch I“ bezeichnet „8: Frischer grobkörniger Granit (Granitit). Die bis zu Nußgröße ausgebildeten, rosarot gefärbten Orthoklase heben sich aus der etwas gneisartig struierten Gesteinsmasse stark heraus und verleihen dem Gestein einen porphyrtartigen Charakter. Der nur in kleinen Körnern vorhandene, hellgrau gefärbte Quarz erweist sich gleichfalls als völlig frisch, ebenso die schwarzen Biotitgemengteile. Auch einzelne frische Pyrit einsprenglinge sind deutlich zu erkennen.

7: Schon stark angegriffener Granit, in dem sich der Quarz zwar noch als frisch, der Orthoklas aber schon matt und rötlich verfärbt zeigt. Der Biotit ist z. T. schon gebleicht, doch zumeist noch braun gefärbt. Das Gestein liegt noch im festen Verband vor, läßt sich aber schon mit Gewalt zerbrechen. An der Oberfläche der einzelnen Bruchstücke befinden sich braunschwarz gefärbte Eisenüberzüge.

6: Die Verwitterung ist erheblich fortgeschritten; denn wenn auch der Quarz noch fast frisch erscheint, so ist doch der Orthoklas schon z. T. weiß gebleicht, wenn auch hier und da noch rötlich gefärbt. Der Biotit ist z. T. völlig

Tabelle 10.

Schenkenberg, Odenwald. „Steinbruch I.“

	8	7/8	6/8	5/8	4/8	3/8	2/8	1/8
SiO ₂ . .	72,21	0,994	0,986	1,007	0,987	0,986	0,925	0,849
Al ₂ O ₃ . .	13,81	0,946	0,942	0,871	0,815	0,931	0,929	0,907
Fe ₂ O ₃ . .	3,04	0,990	1,121	1,240	1,568	1,478	1,086	0,960
MgO . .	0,11	(1,27)	(3,00)	(3,46)	(3,64)	(2,91)	(6,00)	(4,18)
CaO . .	2,24	0,870	0,941	0,477	0,451	0,433	0,446	0,455
Na ₂ O . .	3,63	0,948	0,815	0,667	0,631	0,654	0,452	0,567
K ₂ O . .	4,49	1,132	1,148	1,191	1,070	0,610	0,860	0,662
Alk ₂ O . .	8,12	1,050	0,999	0,957	0,872	0,630	0,677	0,619
H ₂ O ⁺ . .	0,53	1,585	1,89	2,70	4,28	4,68	7,61	1,98
H ₂ O ⁻ . .	0,12	(5,75)	(9,00)	(8,33)	(13,5)	(15,0)	(16,4)	(23,3)
CO ₂ . .	Sp.	u.	gr.	u.	gr.	gr.	gr.	gr.
TiO ₂ . .	0,12	(1,08)	(0,833)	(1,00)	(0,67)	(0,50)	(1,67)	(2,50)
Σ . . .	100,32	100,12	100,50	100,25	99,91	100,13	100,21	100,13

entfärbt oder stellt eine braune, bröcklige Masse dar. Gesteinsbruchstücke lassen sich mit der Hand verhältnismäßig leicht zerbrechen.

5: Braunrot gefärbte Bruchstücke von bis zu doppelter Nußgröße. In ihrer Gesamtheit stellen sie eine braunrote, ganz leicht zu einem Grus zerbrechbare Masse dar, die gerade noch zusammenhaftet. Die Orthoklase sind von erdiger Beschaffenheit und gelb oder weiß gefärbt. Die Biotite haben z. T. chloritisches Aussehen angenommen. Alle Mineralbestandteile einschließlich des Quarzes sind mit einer dünnen Schicht ausgeschiedener Eisenoxyde oder -hydroxyde rot oder braun überzogen.

4: Gesteinsgrus bis zu Bohnengröße, meist jedoch feiner, nämlich mit etwa 54 % Feinerde ausgestattet, z. T. sandig und hell gelbbraun gefärbt.

3: Desgleichen aber feiner, lehmiger Sandboden unter 2 mm Korngröße.

2: Humoser, braun gefärbter, schwach lehmiger Sand, der gleichfalls keine Anteile über 2 mm Korngröße führt.

1: Dunkelbraunschwarz gefärbte Humusdecke ohne Mineralanteile über 2 mm Korngröße.

Im Steinbruch beginnt Stufe 2 in etwa $\frac{1}{4}$ m Tiefe, es folgen dann Stufe 3 bei $\frac{1}{2}$, Stufe 4 bei $\frac{3}{4}$, Stufe 5 bei 2 und Stufe 6 bei 5, Stufe 7 bei 7 m Tiefe."

Analysen: W. Dörfeldt und H. Keese.

Blanck vergleicht die Bauschanalysen unmittelbar, nach Umrechnung auf 100,00 % unter Ausschaltung des Glühverlustes und nach Umrechnung auf Molekularprozente unter Ausschluß von H_2O^- und Humus.

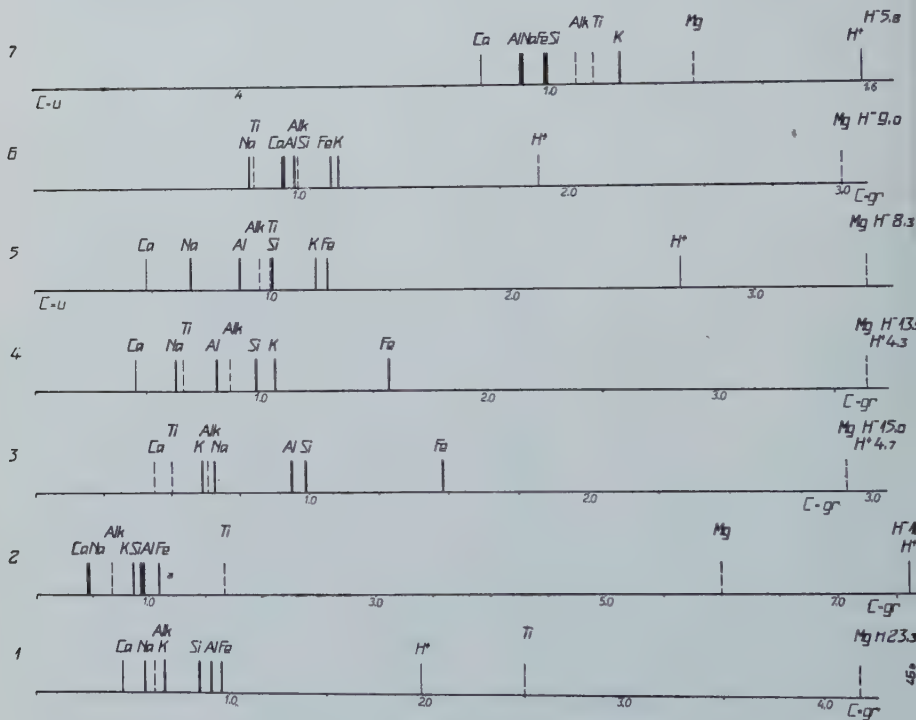


Abb. 11. Schenkenberg b. Lindenfels I.

Den glühverlustfrei berechneten Analysen wird entnommen, daß Si und Fe von 8 → 3 steigen und dann wieder fallen; ähnlich verhalten sich im großen und ganzen Mg und K. Umgekehrt zeigen Al, Ca und Na bis zur Stufe 4 zunächst eine Abnahme, um bis 1 „wieder eine gewisse Vermehrung zu erfahren“.

Nach den Niggli-Zahlen ist im frischen Gestein $al < c + alk$. Der vorliegende Granit unterscheidet sich mithin wesentlich von dem Granit des „Profils III“. Die Werte lauten im einzelnen: 373 *si*, 42 *al*, $12\frac{1}{2}$ *fm*, $12\frac{1}{2}$ *c*, 33 *alk*, 0,46 *ti*; $k = 0,45$, $mg = 0,07$, $c/fm = 0,98$.

Aus den Reihungsbildern ergibt sich, daß das Verhältnis Al:Si in keiner Stufe wesentlich verändert ist: in $7 \rightarrow 3$ hat Al gegenüber Si wenig verloren, bei 1 umgekehrt eine geringe Entkieselung im Vergleich zum Al-Gehalt stattgefunden.

K ist bis auf 3 und 1 gegenüber den meisten übrigen Elementen stark angereichert worden. Na weist in allen R.-B. von 6 ab beträchtliche Verluste auf. Der Mittelwert Alk liegt in $7 \rightarrow 4$ nahe Si, bzw. zwischen Si und Al; u. U. ist also K gegen Na eingetauscht worden. In 3, 2, 1 hingegen stehen K und Na deutlich links von der Gruppe Al, Si, Fe.

Ca hat bis auf Stufe 6 in allen Proben die stärksten Verluste erlitten. Die in vielen anderen Profilen mit dem Fortschreiten der Verwitterung oft auftretende Differenzierung im Verhalten von Ca, K und Na ist hier nur angedeutet. Mg erscheint als das widerstandsfähigste Element, doch sind die Werte sehr unsicher. Auch dem Umherspringen der Ti-Marken ist wegen des geringen Titangehaltes im frischen Granit keine große Bedeutung beizumessen. Immerhin scheint es in den beiden Bodenproben 2 und 1 stärker angereichert zu sein.

— — —

Porphyrischer Hornblende-Granit. Heiligkreuz bei Großsachsen, Odenwald.

Tab. 11, Abb. 12a, 12b.

Quellen:

- M. Dittrich 1901a, S. 202, 205.
- Derselbe 1901b, S. 341.
- Derselbe 1905a, S. 3f.
- Derselbe 1905b, S. 152.
- H. Niklas 1912a, S. 48.
- K. Keilhack 1912, S. 383; 1917, S. 414; 1935, S. 349.
- R. Lang 1922, S. 211.
- H. Rosenbusch, A. Osann 1923, S. 118 (Nr. 2, 2a).
- E. Blanck und J. Petersen 1924, S. 189.
- P. Niggli 1925, S. 327, 335.
- H. Harrassowitz 1926a, S. 317f.
- Derselbe 1926b, S. 148.
- E. Blanck 1929, S. 217ff.
- H. Niklas 1930b, S. 53.
- M. Gschwind und P. Niggli 1931, S. 98, 104 (Nr. 3).
- G. Berg 1932, S. 68.

Profil:

- I: frisch.
 II: Grus, bei 110° vorgetrocknet.
 III: Quellwasser.

Analysen:

M. Dittrich.

Nach M. Dittrich (1901a, S. 204) sind durch die Verwitterung folgende Veränderungen im Chemismus des Granits eingetreten:

Si: kaum verändert; Al: etwas gestiegen (+ 2,0%); Fe: die Summe ist die gleiche geblieben, nur ist fast alles Fe⁺⁺ in Fe⁺⁺⁺ umgewandelt worden; Ca: nur noch $\frac{1}{4}$ der ursprünglichen Menge vorhanden; Mg: fast die Hälfte verloren (trotzdem bemerkt er S. 205 sonderbarerweise, daß sich das Magnesium „im verwitterten Gestein ganz besonders aufgespeichert“ habe, eine Angabe, die auch von K. Keilhack und E. Blanck [1929, S. 219] übernommen wurde.); K: um fast das



Abb. 12 a. Großsachsen; Grus.

Doppelte gestiegen, vielleicht infolge der Fixierung des K in hellen Glimmern (S. 207); Na: mehr als die Hälfte heruntergegangen.

Dittrich faßt also mit diesen Angaben das Ergebnis der Analysen nochmals in Worte, wobei allerdings Ausdrücke wie „fast die Hälfte verloren gegangen“ auch schon auf den Vorgang hinzielen.

Dittrich hat auch das Wasser einer Quelle analysiert, die in einem tief in den Hbl'-Granit hineingetriebenen Stolln entspringt. „Was dem Gestein durch Wasser leicht entzogen werden konnte, ist im Quellwasser in größerer Menge wiederzufinden; was durch Wasser nur schwer angreifbar war, ist in geringerer Menge im Wasser enthalten und hat sich im Gestein angereichert“ (Dittrich 1901a, S. 205). Das R.-B. aus diesen Zahlen und den entsprechenden des frischen Gesteins (Abb. 12b) stellt nun aber nicht etwa einfach die Umkehr des Diagramms vom Verwitterungsrückstand (Abb. 12a) dar, sondern weicht z. T. wesentlich davon ab. Ca übertrifft in der Lösung alle übrigen Elemente an Menge bei weitem. Während nach dem Diagramm des Gesteins (Abb. 12a) Na folgen müßte, kommt hier (Abb. 12b) zunächst Mg, und erst in ziemlichem Abstände die Na-Marke. K steht auf etwa derselben Stufe wie Si. Dittrich weist auch selbst bereits auf das eigenartige Verhalten des Mg hin: Es sei im Wasser in ziemlichlicher Menge gelöst, obwohl es im verwitterten Gestein noch zu einem wesentlichen Teile vorhanden sei. Er meint deshalb, daß Mg „in gewisser Beziehung dem K ähnele“. Nach den beiden R.-B. kann von dieser vermuteten Ähnlichkeit kaum die Rede sein. Hingegen ist es

natürlich nicht unmöglich, daß das Wasser schon einen gewissen erhöhten Mg-Gehalt besaß, bevor es den untersuchten Granit durchfloß, ebenso wie man das ja hinsichtlich K annehmen muß, da anderenfalls die aus Abb. 12a ersichtliche K-Anreicherung gar nicht zu erklären wäre.

Dittrich (1901b, 1905) weist durch eine Reihe von Versuchen nach, daß es sich bei der Anreicherung des Kaliums im verwitterten Gestein nicht um reine „Absorption“, also ein vorwiegend mechanisches Festhalten, handeln kann. Er führte (1901b, S. 367) sie „wenn nicht allein, so doch wenigstens in beträchtlichem Maße zurück... auf wasserhaltige Aluminate von Calcium und Magnesium“. „Kaolin, also Ton in reiner Form“ sei jedenfalls nicht, wie man bis dahin stets angenommen, zu einer solchen „Absorption“ befähigt.

Im Gegensatz dazu führt z. B. G. Berg (1932, S. 68) das ja auch sonst häufig zu beobachtende grundsätzlich verschiedene Verhalten



Abb. 12b. Großsachsen; Quellwasser.

von K und Na bei der Verwitterung ganz allgemein darauf zurück, daß gewisse vorübergehend entstehende „kolloidale oder kristalline sog. zeolithische Hydrosilikate“ „das Kalium viel stärker zurückhalten als das Natrium, was ... dazu führt, daß die prozentuale Zusammensetzung der letzten Endes aus dem Verwitterungsbereich abfließenden Lösungen ein ganz anderes Verhältnis der Alkalien zueinander aufweist, als es im unverwitterten Gestein ursprünglich bestand“.

H. Niklas geht (1912a, S. 47f.) in einer Zusammenstellung der verschiedenen Anschauungen über die chemische Verwitterung auf die Untersuchungen M. Dittrichs ziemlich ausführlich ein, in denen gezeigt werde, „daß Calcium und Natron auch etwas durch die Verwitterung weggeführt wurden, während sich der Kaligehalt ganz erheblich angereichert hatte“.

K. Keilhack bringt das „sehr lehrreiche Beispiel“ in allen drei Auflagen des „Lehrbuchs der Grundwasser- und Quellenkunde“ als „mustergültige“ Untersuchungen über „die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung von Grundwässern und der von ihnen durchflossenen Gesteine“. Er übernimmt die Analysendeutung Dittrichs in vollem Umfange.

R. Lang führt (1922) die 3 Analysen Dittrichs neben anderen (Kalk von Ellwangen) als charakteristisch für die Verwitterung unter unseren Breiten an, die, „soweit es sich nicht um Solverwitterung handelt, in der Richtung der Gelberdeverwitterung vor sich“ geht. Auch er schließt sich im übrigen den Schlußfolgerungen Dittrichs an; er

hebt nur noch die *relativ erhebliche Menge im Wasser gelöster Kieselsäure* hervor. Die Anreicherung der Tonerde sei „wohl zufällig“ oder durch die „relativ größere Si-Lösung“ verursacht!

Osann (Rosenbusch, Osann 1923, S. 118) weist dagegen ausdrücklich darauf hin, daß „die Zunahme der schwerlöslichen Tonerde nur eine scheinbare und durch die Wegführung der löslichen Stoffe bedingt“ ist. „Die Zunahme des Kali“ sei dagegen „auf eine Adsorption durch kolloidale Verwitterungssilikate zurückzuführen“ (vgl. G. Berg 1932!).

Tabelle 11.

Heiligkreuz bei Großsachsen, Odenwald; Eisenbach, südl. Schwarzwald; Wittichen, bad. Schwarzwald.

	Heiligkreuz			Eisenbach		Wittichen	
	I	II/I	III/I	frisch	R.-Z.	frisch	R.-Z.
SiO ₂ .	63,57	0,994	0,031	73,52	1,014	67,09	1,030
Al ₂ O ₃ .	14,69	1,132	0,0036	14,03	1,020	18,00	1,044
Fe ₂ O ₃ .	1,79	2,483		0,31	(4,81)	3,43*)	0,814
FeO .	3,11	0,129		1,00	0,24	.	.
Fe ₂ O ₃ Σ	5,24	0,933		1,42	1,24	.	.
MgO .	2,82	0,532	0,493	0,17	kl.	1,64	0,219
CaO .	3,84	0,234	1,28	0,39	0,308	1,57	0,197
BaO .	.	.	.	.	.	Sp.	gr.
Na ₂ O .	4,26	0,403	.	4,00	0,293	2,21	0,733
K ₂ O .	4,07	1,90	.	5,59	1,053	5,34	0,960
Alk ₂ O .	8,33	1,134	0,0898	9,59	0,737	7,55	0,892
H ₂ O ⁺ .	0,95	3,41	.	.	.	0,66	2,97**)
CO ₂ .	—	gr.	.	.	.	.	.
Gl.-V. .	.	.	.	0,75	2,614	.	.
TiO ₂ .	0,55	u.	.	Sp.	u.	.	.
P ₂ O ₅ .	0,24	(1,25)	.	0,24	kl.	.	.
Σ . .	99,89	100,39		100,00	99,85	99,94	100,00

*) „Das Eisen ist hier sämtlich als Oxyd berechnet, doch ist ein großer Teil desselben als Oxydul vorhanden, welches noch getrennt bestimmt wurde.“

**) Einschl. „viel organ. Substanz“!

Blanck und Petersen (1924) schließen sich im wesentlichen den Erklärungen Dittrichs an. Besonders Kalk und Natron seien durch die Verwitterung frei gemacht worden, weniger MgO, das allerdings nach dem R.-B. hinter dem Na nur unerheblich zurücksteht.

P. Niggli (1925) rechnet die Analysen des frischen und des verwitterten Gesteins zunächst unter Ausschaltung des H₂O auf 100% um. „Geringe relative SiO₂- und Al₂O₃-Zunahmen sind vorhanden, die Alkalien haben sich ganz zugunsten von K₂O verschoben.“ Er bildet weiterhin seine Molekularwerte und erweitert schließlich diejenigen des Ver-

witterungsprodukts so, daß die *si*-Werte in beiden Analysen übereinstimmen (frisch: 230 *si*, 31 *al*, 29 *fm*, 15 *c*, 25 *alk*; verwittert: 230 *si*, 26½ *al*, 22 *fm*, 3½ *c*, 24 *alk*). Nach den fast übereinstimmenden *alk*-Zahlen scheinen die Alkalien „vorwiegend ausgetauscht worden zu sein“, „während etwas Al_2O_3 (*al*: 31 → 26½) und sehr wenig Fe_2O_3 , sowie viel MgO (*fm*: 29 → 22 und gleichzeitig *mg*: 0,52 → 0,37) und CaO (*c*: 15 → 3½) ausgewaschen wurden.“ Die Angabe für die Tonerde im Verwitterungsprodukt *al* = 26½ beruht offenbar auf einen Schreibfehler; der richtige Wert lautet *al* = 36½, wodurch sich ein Steigen der *al*-Zahl vom frischen zum verwitterten Gestein um 5½ Einheiten ergibt, d. h. eine Anreicherung der Tonerde gegenüber der als unverändert betrachteten Kieselsäure, was ja auch aus der Analyse des Quellwassers hervorgeht. Für Niggli ergibt sich infolge des Schreibfehlers notwendigerweise ein Widerspruch zwischen seiner Umrechnung und dem Verhältnis von Si:Al im Wasser. In 1000 l sind 19,77 g SiO_2 und 0,7 g $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ gelöst gewesen. „Wir sehen daraus, daß unsere Annahme, der SiO_2 -Gehalt sei konstant geblieben, auch nicht stimmen kann. Wohin die Sesquioxide (die zufolge des „Sinkens“ der *al*-Zahl von 31 im frischen Gestein auf 26½ eigentlich in der Lösung zu erwarten wären!) gelangt sind, ist nicht ersichtlich; vielleicht haben sie sich besonders als Ton im Wasser suspendiert gehalten, oder sie bildeten eine Art Ortstein.“ Offenbar befriedigt ihn keine der beiden Annahmen; er meint deshalb: „Auf alle Fälle können die Analysen von Quellwässern nur in Verbindung mit Gesteins- und Bodenanalysen über die totalen Verschiebungen bei der Verwitterung Auskunft geben.“ (Vgl. Abb. 12a und 12b.)

Harrassowitz zieht (1926a, S. 317) die beiden Gesteinsanalysen mit zum Beweise dafür heran, daß die Verwitterung in Deutschland bis auf die Gebiete mit Podsolbildungen ganz allgemein in der Richtung auf Kaolinisierung verlaufe. Er berechnet zu diesem Zwecke seine Quotienten *ki*, *ba*, *K*, *B*:

	<i>ki</i>	<i>K</i>	<i>ba</i>	<i>B</i>
frisch . . .	4,3	.	1,26	.
verwittert .	3,8	0,88	0,77	0,61

Beide Werte für *ki* sind im Gegensatz zu seiner Vorschrift nicht aus den Molekularquotienten, sondern einfach den gewichtsprozentischen Zahlen gebildet. Richtig lauten sie:

	frisch	verwittert
<i>ki</i> . . .	7,36	6,46

Da bei der Berechnung von K die Molekulargewichte im Zähler und Nenner zugleich stehen und somit herausfallen, ist der unmittelbar mit Hilfe der Gewichtsprozente erhaltene Wert auch richtig.

In den „Studien über mittel- und südeuropäische Verwitterung“ bildet er daneben noch die gewichtsprozentischen Verhältnisse SiO_2 : $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$:

frisch	verwittert	Quellwasser
3,24	2,95	0,03

Trotz der geringen „Entkieselung“ (darunter versteht Harrassowitz die Abnahme der Kieselsäure im Vergleich zur [konstant gedachten] Tonerde) im Gestein ($K = 0,88$) sei „im Quellwasser schon ein gewaltiger Überschuß von Kieselsäure über Tonerde und Eisen vorhanden“. Aus dem R.-B. (Abb. 12a) geht übrigens klar hervor, daß in der von M. Dittrich angegebenen Summe für gelöste $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ das Eisen bei weitem überwiegen muß, denn sonst könnte, da die Marke für Si zwischen denjenigen für Al und Fe steht, im Wasser unmöglich ein so gewaltiger Überschuß an SiO_2 vorhanden sein; es sei denn, daß es schon vor Eintritt in das Gebiet des untersuchten Granits gelöste Kieselsäure mit sich geführt hätte.

Die Analysen werden außerdem noch angeführt und besprochen von E. Blanck (1929) in Band 2 seines Handbuchs der Bodenlehre („Der Einfluß und die Wirkung der physikalischen, chemischen, geologischen, biologischen und sonstigen Faktoren auf das Ausgangsmaterial. 3. Chemische Verwitterung“), H. Niklas (1930b) und M. Gschwind und P. Niggli (1931).

Letztere gehen bei der Berechnung der Verluste rein schematisch vom K-Gehalt aus, obwohl auch sie den hohen Wert für K natürlich auf eine Zuführung zurückführen. „Vergleichsweise zeigt bei geringer Verschiebung des Verhältnisses si:al:f (Al_2O_3 etwas angereichert) der Grus des Hbl'-Granits eine außerordentlich starke Kalivermehrung, während MgO , Na_2O , CaO schon beträchtlich ausgelaugt sind.“ Wenn schon irgendwelche Gründe dafür sprechen, daß das am stärksten angereicherte Element diese Anreicherung einer Aufnahme aus durchströmenden Lösungen verdankt, erscheint es unzweckmäßig, einem Schema zuliebe dieses Element bei der Strengschen Verlustrechnung auch nur vorübergehend als konstant anzusehen. Bei noch stärkerer Zufuhr als in dem vorliegenden Fall würden dann zudem die Unterschiede im Verhalten der übrigen Elemente völlig verwischt. (Vgl. dazu Abb. 5 S. 86!)

Auf die Reihungszahlen für den verwitterten Granit von Großsachsen wurde bereits mehrfach hingewiesen, so daß zu

den beiden R.-B. (Abb. 12a, 12b) nicht mehr viel zu sagen ist. Wenn Al_2O_3 als der widerstandsfähigste Bestandteil angesehen und bei Berücksichtigung des Ergebnisses der Analyse des Wassers der „konstante Punkt“ etwas rechts von Al angenommen wird, ergeben sich bei Verwendung von Reihe 15 des Deckblattes für die einzelnen Oxyde folgende Verschiebungen: H^+ + 190 %, K + 60 %, P + 6 %, Alk, Al — 4 %, Si — 16 %, Fe — 22 %, Mg — 55 %, Na — 66 %, Ca — 80 %. Bemerkenswert ist die Stellung der Marke für Alk unmittelbar neben derjenigen für Al. Sie weist darauf hin daß die Alkalien womöglich nur „ausgetauscht“ worden sind.

Ergeben sich hingegen nach irgendeiner anderen Analysenumrechnung (abgesehen von derjenigen auf ein „konstantes Oxyd“) gleiche oder ähnliche Werte für Alk, so darf man deswegen noch nicht auf einen solchen Vorgang schließen.

Granit. Eisenbach, südl. Schwarzwald.

Tab. 11, Abb. 13.

Quellen:

M. Dittrich 1905a, S. 8.

M. Dittrich 1905b, S. 154.

H. Niklas 1912a, S. 47.

H. Rosenbusch, A. Osann 1923, S. 116, Nr. 8 (frischer Granit).

E. Blanck und J. Petersen 1924, S. 190.

P. Niggli 1925, S. 332.

Profil: Gesammelt von Bergrat Schalch.

II: frisch,

III: verwittert.

Analysen:

M. Dittrich. Material bei 110° vorgetrocknet.

Wiederum faßt Dittrich in seiner Erläuterung das Ergebnis der Analysen nur nochmals in Worte: „... ist der Kieselsäuregehalt etwas heraufgegangen und die Eisenoxydmenge hat sich auf Kosten des Oxyduls vermehrt. Der Tonerdegehalt ist ebenfalls fast gleich geblieben, während die geringe Ca- und Mg-Menge bei der Verwitterung fast ganz verschwunden ist. Der Kaligehalt ist um ein Zehntelprozent gestiegen, die Na-Menge dagegen erheblich, fast um $\frac{3}{4}$, heruntergegangen. Auch der Wassergehalt hat sich bei der Verwitterung vergrößert“

Bei H. Niklas (1912a, S. 48) finden sich die Angaben Dittrichs z. T. wörtlich wieder.

Osann bringt als Beleg für den Ablauf der Granitverwitterung nur das *Großsachsener* Profil, von *Eisenbach* die Analyse des frischen Gesteins in anderem Zusammenhange.

Blanck und Petersen entnehmen den Bauschanalysen, „daß SiO_2 etwas zunimmt, Al_2O_3 gleichbleibt, Fe_2O_3 sich auf Kosten von FeO anreichert, CaO , MgO und Na_2O stark ausgewaschen werden, aber K_2O eine geringe Vermehrung erfahren hat und der Glühverlust gestiegen ist“, d. h. ungefähr dasselbe wie schon Dittrich.

Niggli vergleicht die Analysen nach Umrechnung auf seine Molekularzahlen: „Neben der relativen si-, al- und fm-Anreicherung ist hier ein starker Rückgang von Na_2O bei Kalivermehrung bemerkbar. Aber SiO_2 ist nicht der persistenteste Bestandteil. Molekular lauten die Verhältnisse

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
frisch	136	15	1
verwittert	113	13	1

Es ist also besonders Eisen erhalten geblieben, währenddem sich das Verhältnis $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ wenig verändert hat. Immerhin ist gegenüber



Abb. 13. Eisenbach.

anderen Vergleichsanalysen auch hier der SiO_2 -Gehalt im Verwitterungsprodukt ein hoher.“ Mir scheint die Erklärung der Lage des Fe-Markes im R.-B. rechts von der Gruppe Si, Al, K mehr für eine Eiseninfiltration zu sprechen als für eine gleichgroße Abfuhr der übrigen Elemente. Denn gerade die Lage von Si, Al und K zueinander deutet doch mit ziemlicher Sicherheit darauf hin, daß diese drei Elemente nicht wesentlich angegriffen worden sein können.

Diesen gegenüber haben folgende Verschiebungen stattgefunden (Reihe 18): $\text{Gl-V} + 150\%$, $\text{Fe} + 20\%$, $\text{Alk} - 30\%$, Na und $\text{Ca} - 70\%$.

Das R.-B. ähnelt stark „2“ von Schenkenberg I, etwas weniger „5“ und „4“ dieses Profils; auch „3“ in Schenkenberg II weist gleiche Züge auf. Von Großsachsen unterscheidet es sich durch das Verhalten von K, Fe (und Mg), von Lammersdorf durch das dort noch stärker zurückbehaltene Na, sowie durch Fe und K.

Granit. Sophie bei Wittichen, bad. Schwarzwald.

Tab. 11, Abb. 14.

Quellen

F. Sandberger 1863, S. 33.

Derselbe 1868, S. 391

A. Hilger und K. Lambert 1887, S. 169.

F. Zirkel 1894, S. 31 (Nr. I, II).

R. Reinisch 1902, S. 26.

E. Blanck und J. Petersen 1924, S. 183.

H. Niklas 1930a, S. 53.

Profil:

1: frisch, F.: Schapbach.

2: verwittert, Oligoklas in Pinitoid übergegangen, Or gerötet, Glimmer in eine graugrüne, wasserhaltige Verbindung umgewandelt; F.: Sophie bei Wittichen.

Analysen:

1: Neßler, 1863.

2: Th. Petersen.

Nach Sandberger (1863) geht die Verwitterung des Schapbacher Granituzuges in folgender Weise vonstatten: Sie „ergreift zuerst den Glimmer, dessen Eisengehalt sich als Brauneisen unter Ausbleichung der Lamellen abscheidet, dann den Feldspat, welcher sich mehr und mehr rötet und bald vollständig in Pinitoid, bald in Kaolin übergeht . . .



Abb. 14. Wittichen.

Schließlich zerfällt der Granit zu grobem Sande, in welchem erst ganz zuletzt der Orthoklas vollkommen aufgelöst wird“.

Später hat er von dem verwitterten Granit eine Analyse anfertigen lassen, um „auf chemischem Wege festzustellen, ob es sich (bei den verschiedenen Graniten bei Wittichen) nur um verschiedene Verwitterungsstadien oder um eine wesentliche ursprüngliche Verschiedenheit der . . . Gesteine handle“ (S. 389). „Aus der Vergleichung der Analysen ergibt sich unzweifelhaft eine so genaue Übereinstimmung beider Gesteine in allen Bestandteilen, wie sie zwischen frischen und in gewissem Grade verwitterten Stücken von Felsarten des gleichen Stockes nur irgendwie zu erwarten ist. Keinesfalls liegt jetzt mehr Grund vor, eine Verschiedenheit der ursprünglichen chemischen Zusammensetzung beider Gesteine anzunehmen, an die ich auch früher niemals geglaubt habe“ (S. 390). Sandberger berechnet zunächst beide Analysen wasserfrei, dann die Differenzen für die einzelnen Oxyde und den prozentualen Anteil dieser Differenzen am Gehalt des betroffenen Oxydes im frischen Gestein. Er erhält $\left[\text{nach der Gleichung } \frac{a'-a}{a} \cdot 100 = 100 \left(\frac{a'}{a} - 1 \right) \right]$ Zahlen³³⁾, die — abgesehen von dem Faktor 100 — immer um genau 1,00 kleiner sind als die entsprechenden R.-Z. Die Reihenfolge der Elemente ist in beiden Fällen dieselbe. Bei der graphischen Darstellung unterscheiden sich beide Zahlenreihen nur durch eine gleich-

mäßige Verschiebung längs des Maßstabes. Freilich deutet Sandberger diese Zahlen ganz anders als wir die R.-Z. Er kommt auf Grund seiner Berechnung zu folgendem Ergebnis: „weggeführt wurde Kalk und Bittererde in nicht unbeträchtlicher und nahezu gleicher Menge, Natron nahezu zu $\frac{1}{4}$, Kali zu $\frac{1}{33}$, Eisenoxyd fast $\frac{1}{2}$, relativ vergrößert dagegen die Quantität der Kieselsäure, Tonerde und des Baryts“. Er betrachtet also — ähnlich wie später Hummel (1931) — den Wert 1,00 als „konstanten Punkt“.

Nach Hilger und Lampert soll (auf Grund eines Vergleichs der Bauschanalysen) der Granit der Luisenburg (vgl. S. 162!) dieselben Verwitterungstendenzen aufweisen.

Von den „vielen Untersuchungen..., die über die chemischen Unterschiede zwischen frischen und zersetzten Graniten angestellt worden sind“, erwähnt Zirkel (1894, S. 31) nur zwei, den noch zu besprechenden Granit von Hauzenberg (s. Tab. 20!) und den Granit von Wittichen. „Bei allen Vergleichen“ der Analysen ergebe sich, daß bei der Verwitterung die Alkalien entfernt werden, vorwiegend das Natron, ebenso nehme die Menge des Kalkes ab, wie dies auch aus den Analysen der Granite von Mittweida und Waldheim (s. Tab. 21, 22!) hervorgehe. SiO_2 wachse „in der Regel um ein geringes“, Al_2O_3 bleibe „ziemlich konstant“ oder erfahre höchstens eine unbedeutende Verminderung.

R. Reinisch (1902) führt den Granit von Wittichen als ein Beispiel an, das den „weitaus vorherrschenden Gang (der Verwitterung) veranschauliche“. Offenbar auf Zirkel fußend, setzt er diese Analysen ebenfalls in Parallele zu denjenigen des Granits vom Hauzenberg bei Passau, daneben führt er noch an die Granite von Waldheim und Mittweida (Lemberg 1876; s. S. 168 u. 172).

Blanck und Petersen wiederholen im großen und ganzen die Angaben Sandbergers: „Relative Anreicherung von SiO_2 und Al_2O_3 , Fortfuhr von besonders CaO und MgO, weniger von Fe_2O_3 und Na_2O , ganz wenig von K_2O .“

Nach den Molekularzahlen von Niggli (294 si, $46\frac{1}{2}$ al, 22 fm, $7\frac{1}{2}$ c, 24 alk; $k = 0,61$, $mg = 0,49$, $c/fm = 0,33$) weist bereits das „frische“ Gestein einen Tonerdeüberschuß von 13 Einheiten auf. Dieser (sowie die hohe k -Zahl von 0,61) schließt ein normales Eruptivgestein aus. Sofern die Analyse richtig ist, müßte der Granit toniges Sedimentmaterial aufgenommen haben bzw. durch Aufschmelzen eines tonigen Sedimentes entstanden sein.

Die unmittelbare Nachbarschaft von Si und Al im Reihungsdiagramm könnte man dann im Sinne Sandbergers deuten, d. h. daraus auf eine ursprüngliche Gleichheit beider Gesteine schließen, sofern aus Untersuchungen der Verwitterungslösungen die weitgehende

Konstanz von Si und Al hervorginge. Im übrigen aber ist das Diagramm so stark entwickelt, daß man — da es kein Normaldiagramm für eine Granitverwitterung gibt! — unmöglich daraus entnehmen kann, ob beide Granite ehemals chemisch identisch waren. Wenn diese Voraussetzung gemacht werden darf, dann haben Ca und Mg etwa 80 %, Na 30 %, Fe reichlich 20 %, die Alkalien im Durchschnitt 15 %, K 7 % verloren, Si und Al als unverändert betrachtet. K weist die schon oft beobachtete Anreicherung gegenüber Na auf.

Zweiglimmer-Granit. Moolbronn, Murgschifferschaftswald, Distrikt IV, Abt. 72 des Bad. Forstamtes Forbach II, Schwarzwald; 640 m (Blatt Baiersbronn der Karte 1:25000).

Tab. 12, Abb. 15.

Quellen:

- M. Helbig 1909, S. 1—8
- M. Münt 1910, S. 4, 28 ff.
- K. Regelman.
- H. Niklas 1912a, S. 69.
- H. Stremme 1917b, S. 216.
- Derselbe 1917c, S. 120.
- E. Kaiser 1921, S. 393.
- R. Lang 1922, S. 221.
- U. Grubenmann und P. Niggli 1924, S. 74.
- P. Niggli 1925, S. 327, 332.
- Fr. Behrend 1927, S. 331 f.
- R. Albert 1930, S. 30.
- H. Stremme 1930, S. 151.
- H. Harrassowitz 1930d, S. 187.

Profil:

a: „frischer“ Granit, von M. Münt 1910, S. 21, der dasselbe Profil noch einmal untersuchte und davon HCl-Auszüge herstellte, als „Verwitterungsschutt“ bezeichnet; mit 2,90 % H_2O-^{105} und 10,32 % Glühverlust (M. Münt fand darin 6,15 % „organische Substanz“), 75 cm unter der Oberfläche [nach M. Münt]. **B₃—C.**

c: Ortstein, sehr fest, Farbe nicht homogen, im bergfeuchten Zustande hellbraun bis schwarz, lufttrocken hell- bis dunkelbraun; mit 1,36 % H_2O und 8,28 % Glühverlust, 40—75 cm unter der Oberfläche [nach M. Münt]. **B₁.**

b: „Boden“, Bleichsand (Bleisand) mit 10,06 % H_2O- und 35,20 % Glühverlust, 5—40 cm unter der Oberfläche [nach M. Münt]. **A₂.**

Analysen: Maxim. Helbig, Karlsruhe. Angegeben mit vier Dezimalen und folgenden Summen: 101,7837 %, 101,7858 %, 102,1023 %. Ich habe die von Helbig wasserfrei umgerechneten Analysen zur Berechnung der R.-Z. benutzt, in welcher Form die Analysen fast immer in Arbeiten anderer Forscher zitiert werden.

M. Helbig hebt (1909) hervor, daß seine Bauschanalysen die ersten seien, die von Granitortstein veröffentlicht werden. Der starke Mangangehalt im Ortstein (4,14 %), der Niggli veranlaßt (1925, S. 327), ein Fragezeichen dahinter zu setzen, sei „nichts Auf-

fälliges“, er sei „aus der Natur des Muttergesteins zu erklären“. Er betont besonders, daß die Verkittung des Ortsteins nicht nur auf zugeführten Humusstoffen beruhe, sondern daß auch „Verbindungen des Eisens und der Tonerde daran teilnehmen“.

Tabelle 12.
Moolbronn, Ottenhöfen, Schwarzwald.

	Moolbronn			Ottenhöfen			
	a	b/a	c/a	4	4a/4	3/4	2/4
SiO ₂ . . .	69,61	1,169	0,901	72,34	1,088	0,708	1,006
Al ₂ O ₃ . . .	15,24	0,671	1,219	12,31	0,447	0,586	1,040
Fe ₂ O ₃ . . .	2,33	0,591	2,06	5,50	1,163	4,610	0,491
MnO . . .	1,12	(0,098)	(3,69)	.	.	.	.
MgO . . .	0,69	0,826	0,914	0,22	(0,591)	(3,46)	(1,45)
CaO . . .	0,97	0,175	0,804	1,13	0,531	1,16	0,982
Na ₂ O . . .	5,47	0,665	0,845	1,72	1,030	0,471	0,645
K ₂ O . . .	5,20	0,750	0,861	5,38	0,802	0,825	0,795
Alk ₂ O . . .	10,67	0,706	0,855	7,10	0,855	0,740	0,759
Gl.-V. . .	.	.	.	1,67	1,23	4,74	2,88
(H ₂ O ⁻) . . .	.	.	.	0,46	1,52	5,65	3,59
TiO ₂ . . .	.	u.	u.	0,12	u.	u.	u.
P ₂ O ₅ . . .	0,58	0,500	1,535	0,13	(2,38)	(3,46)	(1,078)
	101,21	101,74	101,74	100,52	99,68	99,55	100,04

Eine umfangreichere Untersuchung über Ortsteinbildungen im Schwarzwalde verdanken wir M. Münt (1910). Er hat drei Profile auf Buntsandstein und zwei auf Granit, darunter auch dasjenige von Moolbronn, genau beschrieben und analysiert, dabei allerdings nur Salzsäureauszüge hergestellt. Es lösten sich (bezogen auf den Mineralanteil der betr. Stufe) 2,58 % [M. Münt gibt 3 Stellen nach dem Komma an: 2,576 %] des Bleichsandes, 10,05 % des Ortsteins und 14,17 % des „Untergrundes“ (vgl. auch Anm. 34, S. 207).

H. Niklas (1912a) führt nur den Titel der Untersuchung von M. Münt im Rahmen einer kleinen Zusammenstellung von „Arbeiten über Bildung des Ortsteins und dessen Beschreibung“ an, daneben auch noch eine Untersuchung von M. Helbig über „Ortsteinbildung im Gebiete des Buntsandsteins“ aus dem Jahre 1903.

H. Stremme parallelisiert in 2 Arbeiten (1917b, 1917c) Laterit- und Bleicherdebildung. In beiden Untersuchungen werden die Helbig'schen Analysen als typisch für die Podsolbildung angeführt (mit allen vier Dezimalen). Im „Lateritproblem“ (1917b) rechnet er sie molekular um mit der Basis SiO₂ = 100,00.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
Bleisand . . .	100	7,41	0,51	0,11	0,23	1,04	3,07	4,33	0,12
Ortstein . . .	100	17,38	2,87	5,53	1,32	1,50	4,54	7,11	0,60
Granit . . .	100	12,86	1,26	1,36	1,49	1,48	4,77	7,60	0,35

Die „Analysen, insbesondere die Molekularzahlen zeigen eine starke Auslaugung der Sesquioxyde, des Kalkes und der Phosphorsäure und eine mittlere der Magnesia und der Alkalien aus der Oberkrume (Bleisand) und den Niederschlag der ausgelaugten Sesquioxyde und der Phosphorsäure im mittleren Horizont, dem Ortstein“. Nach dem R.-B. „b“ besteht zwischen dem Verhalten des Aluminiums und des Natriums nicht der geringste Unterschied, so daß man nicht von einer starken Auslaugung der Sesquioxyde und einer mittleren der Alkalien sprechen darf. Selbst die Summe der Sesquioxyde und der Alkalien unterscheidet sich nicht wesentlich (bezogen auf Si [Reihe 33]: Alk — 40 %, Al — 43 %, Fe — 50 %).

In der Arbeit über „die Entstehung des Laterits“ (1917c) kommt er beim direkten Vergleich der gewichtsprozentischen Bauschanalysen zu folgendem Ergebnis:

„Sowohl der aus dem Granit entstandene Bleisand wie der ebendaher stammende Ortstein unterscheiden sich erheblich vom Granit. Mit Ausnahme der Kieselsäure sind alle übrigen Bestandteile aus dem Bleisand in nennenswerter Menge ausgelaugt. Von diesen finden sich Tonerde, Eisenoxyd und Manganoxydul (die Sesquioxyde) im Ortstein wieder. . . . Denken wir uns den Vorgang weiter fortgesetzt, so wird aus dem Granit in der Oberkrume schließlich reiner Quarzsand werden, während im nächst tieferen Horizont erhebliche Mengen von Sesquioxyden die übrigen Bestandteile verdrängt haben. Der Augenschein lehrt in jedem Profil, daß außer der Abscheidung noch eine Zersetzung im Ortsteinhorizont stattgefunden hat.“

Das R.-B. „c“ spricht allerdings im vorliegenden Falle nicht für eine weitergehende Zersetzung des Gesteins der Illuvialzone, da die Marken für Ca, Na, K, Mg nahe Si stehen.

Von H. Stremme (1917c) hat E. Kaiser das Profil (ebenfalls mit 4 Dezimalen!) in das „Lehrbuch der Allgemeinen Geologie“, Bd. 2 (1921) übernommen, einschließlich der Stremmeschen Erläuterung. Kaiser weist darüber hinaus nur noch darauf hin, daß im Ortstein auch die Phosphorsäure angereichert worden ist. (Vgl. R.-B.!) Große Gebiete Norddeutschlands, Nordrußlands und Skandinaviens verhielten sich in dieser Weise.

Auch R. Lang führt die drei Analysen einschließlich der vier Dezimalen in der zusammenfassenden Darstellung über „Die Verwitterung“ 1922 an, und zwar als besonders klares Beispiel für die „Solverwitterung“ (als typisch für „Gelberaeuverwitterung“ u. a. „Großsachsen“). Es zeige sich, „daß die einwertigen und zweiwertigen Basen weggeführt werden, während Tonerde, Eisenoxyd, Manganoxydul und Phosphorsäure im wesentlichen sich nur vertikal verschoben haben. — Auch hier fehlt die völlige Auslaugung des Fe, die bei starker Solverwitterung vollständig wird, wie der tertiäre Kaolin, die reinste Form des Soltones, beweist.“

P. Niggli (1925): „Hier ist SiO_2 der am hartnäckigsten zurückgehaltene Bestandteil, während Kalk und Eisen besonders reichlich ausgelaugt wurden.“ Fast ebenso große Verluste wie Fe haben (siehe R.-B. „b“) auch P, Na und Al erlitten. Dies geht aber aus den Molekularzahlen nicht ohne weiteres hervor. *al* weist für alle drei Analysen ungefähr den gleichen Wert auf, *alk* hat im Boden (Bleichhorizont) sogar zugenommen.

	si	al	fm	c	alk	k	mg	c fm
Boden .	575	42½	14	1	42½	0,41	0,42	0,09
Ortstein	231	40	29½	3	27½	0,39	0,12	0,10
Frisch. .	314	40½	16½	4½	38½	0,38	0,28	0,28

Innerhalb der auf 100% umgerechneten Gruppe bestehen zwischen Boden und frischem Gestein überhaupt nur geringere Unterschiede, dagegen steigt bei der Podsolierung *si* um 260 Einheiten, und *mg* von 0,28 auf 0,42, während das *c fm*-Verhältnis abnimmt. Man ersieht hieraus klar, daß trotz weitestgehender Zersetzung die Zahlen der Basengruppe *al*, *fm*, *c*, *alk* sich gleichbleiben können, dann nämlich, wenn dabei ihr gegenseitiges Verhältnis gewahrt bleibt. (Vgl. G. Großer, 1932, S. 413!)

Niggli betont noch die Verwandtschaft dieses Profils mit demjenigen des Augengneises vom Val Morabbia, Giubiasco, Tessin, auf das ich in einer späteren Mitteilung zurückkommen werde.

Fr. Behrend (1927, S. 331) bringt dieses Profil (die Analysen übrigens auch auf 4 Dezimalen) als einziges Beispiel für die Bildung von Ortstein in dem Teil „Chemische Verwitterung“ der gemeinsam mit G. Berg herausgegebenen „Chemischen Geologie“, da durch die Analysen von M. Helbig (Bauschanalysen) und M. Münch (Salzsäureauszüge) die Vorgänge bei der Ortsteinbildung „sehr gut gekennzeichnet werden“. Die *außerordentlich starke Anreicherung von freier Tonerde im Ortstein könne „als Beweis dafür gelten, daß die Tonerde bei der Hydrolyse zunächst mit in Lösung geht“*. Aus dem Salzsäureauszug ergebe sich, daß bei der Bildung des Ortsteins in geringem Maße auch die Kieselsäure fortgeführt werde³⁴⁾.

Die hier sehr beträchtliche Konzentration des Eisens im Ortstein hänge stark vom Fe-Gehalt des Ursprunggesteins und den Oxydationsbedingungen ab, sie wechsele daher von Profil zu Profil sehr stark. Jedenfalls werde es immer „in stärkerem Maße aus der Bleicherde ausgelaugt als die meisten anderen Bestandteile“. (Vgl. hingegen das R.-B. „b“ in Abb. 15! Hier wurde es übertroffen von [Mn, Ca, P.] Die ebenfalls herausgelösten Alkalien sollen sich „stets reichlich“ im Ortstein

wiederfinden. Aus dem R.-B. „c“ geht dies nicht hervor. Die Marken für Na und K stehen in unmittelbarer Nähe von Si, während sie bei einer Aufnahme rechts vom „konstanten Punkt“, den man sich hier in erster Annäherung mit der R.-Z. für Si identisch vorstellen darf, liegen müßten. Ob im Ortstein Alkalien aus den Feldspäten und Glimmern dieser Zone weggeführt und gleichzeitig Alkalien aus der Bleicherde aufgenommen werden, ist chemisch-analytisch kaum mit Sicherheit festzustellen.

Behrend weist noch auf die vielfach übersehene, für die Beurteilung der chemischen Veränderungen des betroffenen Gesteins aber natürlich entscheidende Tatsache hin, daß man mit der Ortsteinbildung zuweilen Bildungen verglichen habe, bei der lediglich feinste Tonteilchen rein mechanisch aus dem gelockerten Oberboden in tiefere Horizonte hinabgespült werden. Andere Forscher nehmen dies übrigens auch für die Ortsteinbildung mit an.

H. Harrassowitz berechnet aus den Analysen (1930d, S. 187) seine Quotienten k_1 und K : „Aus dem Vergleich der Quotienten erkennen wir, welches das chemische Endergebnis des Bleichvorganges ist: Si wird angereichert, Fe und Al werden weggeführt. Mineralogisch kennzeichnet sich dies als Lösung von Tonerdesilikaten, es bildet sich kein besonderer Restkörper aus. Da Tonerdesilikate gelöst wurden, muß auch SiO_2 teilweise beweglich geworden sein.“

Nach H. Stremme (1930) „ist eine tiefgreifende Zersetzung erfolgt, welche sowohl in der Bleicherde wie im Ortstein an Intensität die der schwedischen (Podsol-)Profile bedeutend übertrifft, aber in ganzen auf gleicher Linie liegt.“

Bei den Niggli-Werten für das „frische“ Gestein $a \ 312 \ si, \ 1,1 \ p; \ 40 \ al, \ 17 \ fm, \ 4\frac{1}{2} \ c, \ 38\frac{1}{2} \ alk; \ k = 0,39, \ mg = 0,28, \ c/fm = 0,28, \ alk/(al+alk) = 24$ ist besonders bemerkenswert der geringe Unterschied zwischen al und alk , wodurch sich der hohe bei normalen Graniten unbekannte Wert für $al/(al+alk)$ ergibt, ein Wert, der bei ähnlichem Si Gesteinen vom alkali-granitischen, nordmarkischen oder syenitgranitischen Magmentyp zukommt. Hier ist das ungewöhnliche al/alk -Verhältnis wohl auf erste Umwandlungsvorgänge zurückzuführen, möglicherweise auf eine Alkali-Sorption durch bereits vorhandene Verwitterungsprodukte.

Das Wesentlichste über die beiden Reihungsdiagramme ist bereits erwähnt worden. Es möge aber noch darauf hingewiesen werden, daß man auf ganz einfache Art graphisch nachprüfen kann, inwieweit die aus der Bleichzone weggeführten Stoffe im Ortstein ausgefällt wurden: Man zeichnet beide R.-B. so, daß der „konstante Punkt“ und der Anfangspunkt (100% Verlust entsprechend) des einen Diagramms genau auf den entsprechenden Punkt des anderen zu liegen kommt; im vorliegenden Falle wird man in erster Annäherung Si als unverändert betrachtete. Der Maßstab für „c“ in

Abb. 15 müßte also wesentlich größer sein als ich ihn benutzt habe. Ist ein aus „b“ herausgelöstes Element M im Ortstein wieder vollständig ausgefällt worden, müssen nach der eben besprochenen Umzeichnung die Strecken $\overline{\text{MSi}}$ in „b“ und $\overline{\text{SiM}}$ in „c“ gleichgroß

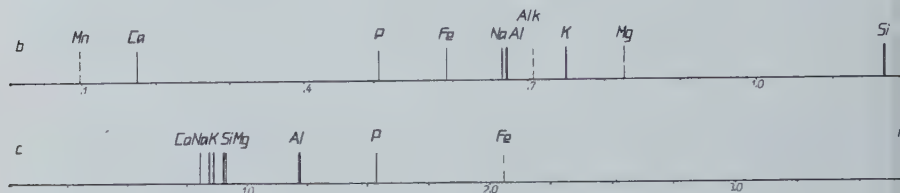


Abb. 15. Moolbronn.

sein. Ist $\overline{\text{SiM}}$ in „c“ kleiner, war die Ausfällung unvollständig, ist es größer, ist M auch noch aus anderen Gebieten des Profils zugeführt worden.

Mit Hilfe des Deckblattes lassen sich in Abb. 15 folgende Verschiebungen ablesen: [SiO_2 als unverändert betrachtet] in „b“ (Reihe 33) Mn — 92%, Ca — 85%, P — 57%, Fe — 50%, Na — 43%, Al — 43%, Alk — 40%, K — 36%, Mg — 29%; in „c“ (Reihe 4) Ca — 10%, Na — 6%, K — 4%, Mg + 1%, Al + 35%, P + 70%, Fe + 128%, Mn + 310%. Abfuhr und Aufnahme stimmen also nur z. T. überein: Al — 43% und + 35%, P — 57% und + 70%, Mg — 29% und 1%; noch stärkere Unterschiede ergeben sich für Fe (— 50%, + 128%) und Mn (— 92%, + 310%).

Hinsichtlich der an sich bemerkenswert geringen Verluste des Ortsteins „c“ an Ca, Na und K bleibt die Frage offen, ob die betr. Mineralien — SiO_2 als unverändert betrachtet — tatsächlich so geringe Einbußen erlitten haben, wie das R.-B. angibt, oder ob nur zufällig stärkere Abfuhr durch gleichzeitige Aufnahme gerade fast wieder ausgeglichen wurde.

Granit. Ottenhöfen (Seebach), 700 m Schwarzwald.

Tab. 12, Abb. 16.

Quelle:

E. Blanck und H. Keese 1930, S. 36.

Profil: Gesammelt von M. Helbig; aus einer flachen Senke, Boden mit Polytichum besetzt.

- 4: Granit, noch nicht stark angegriffen, größerer Teil der Feldspäte bereits gebleicht und glanzlos geworden; Eisenoxyausscheidungen.
- 4a: Granit, durch das überlagernde Band 3 rotgelb gefärbt, völlig gebleicht; die ursprüngliche Struktur ist kaum noch zu erkennen.

- 3: ein durch Eisenhydroxydanreicherung stark orange bis rot gefärbtes Band, 5 cm mächtig.
- 2: ausgebleichter, grauweißer, stark verwitterter Granit in kleinen Bruchstücken von mehreren Zentimetern Größe bis zu feinem Material, 30 bis 40 cm mächtig (Bleicherde).
- 1: anmooriger, dunkler Boden, etwa 30 cm mächtig.

Analysen: H. Keese.

Bei E. Blanck und H. Keese bestehen (S. 37 und 39) hinsichtlich der Bewertung der Stufen 2 und 4a einige Unklarheiten. Mehrmals wird 4a als das Endprodukt der Verwitterung angesprochen, während nach dem Profil doch bei 2 die stärkste Zersetzung zu erwarten ist.

Es werden zunächst die „rohen“ Bauschanalysen in ihrer ursprünglichen Form, dann nach Umrechnung auf glühverlustfreie Masse verglichen. Nach der ersten Art ergibt sich: SiO_2 „bleibt zunächst in 2 gleich, fällt stark in 3 und steigt in 4a wieder beträchtlich an“, während Al_2O_3 „anfangs ebenfalls gleich zu bleiben scheint, um dann von 2 auf 3 und auf 4a stark abzufallen“, alles Veränderungen, die offenbar nicht für eine Kaolinisierung der Feldspäte sprechen. Nach Ausschaltung des Glühverlustes nimmt der SiO_2 -Gehalt mit zunehmender Verwitterung zu mit Ausnahme von 3, das einen Illuvialhorizont darstellt, während der Al_2O_3 -Gehalt dauernd abnimmt und die Alkalien im Endprodukt der Verwitterung 4a ebenso wie Ca nicht wesentlich verringert erscheinen. Von einer Kaolinisierung durch das überlagernde Moor könne also keine Rede sein.

„Um den Verlauf der Stoffumwandlung noch genauer zu erkennen“, wurden die „Ziffern“ *ki*, *ba* und *K*, *B* berechnet:

	4	4a	3	2
ki . . .	10,00	24,31	12,05	9,69
ba . . .	0,87	1,58	1,18	0,66
K . . .	—	2,40	1,21	0,97
B . . .	—	1,81	1,36	0,76

Daraus gehe auf deutlichste hervor, daß zunächst (im Bleichhorizont 2) „eine kleine Lösung und Abwanderung der Kieselsäure . . . eintritt ($K = 0,97$), daß es aber letzten Endes zu einer Vermehrung derselben im Endprodukt des Verlaufs kommt. Für die Basen gilt dasselbe, als auch hier gegenüber dem nur wenig umgewandelten Granit anfangs Entbasung, dann aber Anhäufung und schließlich Vermehrung die Folge des Verwitterungsvorganges ist.“

Für das „frische“ Gestein ergeben sich folgende Niggli-Werte: 401 *si*, 40 *al*, 25 *fm*, $6\frac{1}{2}$ *c*, $28\frac{1}{2}$ *alk*, 0,5 *ti*, 0,3 *p*; $k = 0,67$, $mg = 0,07$, $c/fm = 0,27$. *al* ist also um 5 Einheiten größer als $c + alk$, auch die sehr hohe *k*-Zahl von 0,67 ist für einen normalen, frischen Granit

zu hoch. Nach der Beschreibung des „frischen“ Gesteins sind diese Abweichungen vom normalen Granitchemismus wahrscheinlich auf beginnende Verwitterung zurückzuführen.

Aus dem Reihungsbild geht hervor, daß sich im Bleichhorizont 2, in der Abb. 16 zu unterst gezeichnet, im Gegensatz zu manchem anderen Podsolprofil (z. B. Moolbronn) das Si/Al-Verhältnis kaum geändert hat. Das Eisen hat gegenüber diesen beiden Elementen ungefähr die Hälfte der ursprünglichen Menge [Reihe 8 des Deckblattes] verloren. Daneben ist eine verhältnismäßig geringe Abfuhr an Alkalien (im Mittel reichlich 20 %) festzustellen; K ist gegenüber Na schwach angereichert worden. Bemerkenswert ist, daß Ca im Vergleich zu Si und Al kaum Einbußen erlitten hat. (Vgl. „I“ in *Schenkenberg III*, Abb. 10, S. 110!) Die Stellung der MgO-Marke (+ 40 %) ist zweifelhaft. Hinzuweisen ist schließlich noch auf die starke Wasseraufnahme.

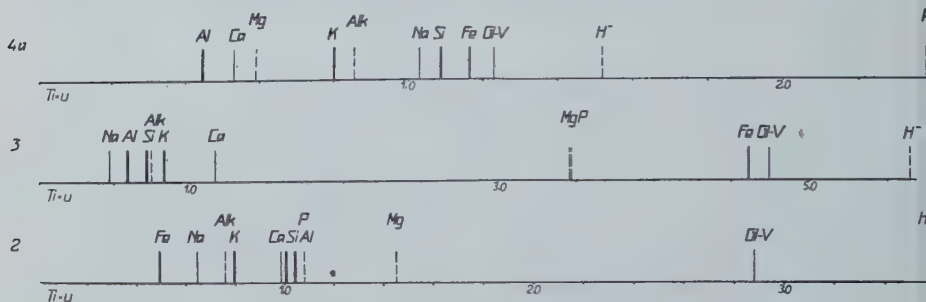


Abb. 16. Ottenhöfen.

Beim Illuvialhorizont 3 ist infolge des ungünstigen Maßstabes des R.-B. das Deckblatt zum Ablesen der Verluste nicht verwendbar. Betrachtet man — für ein Podsolprofil nicht unwahrscheinlich — Si als wenig verändert, dann hat in diesem Horizont eine geringe Al-Abfuhr eingesetzt (die im darunter liegenden Horizont 4a ein sehr großes Ausmaß annimmt). Die Alkalien haben gegenüber Si im Durchschnitt ihren Bestand erhalten; K ist gegenüber Na angereichert worden. Bemerkenswert in diesem Horizont ist die Stellung der Fe-Marke. Sie ist ohne Zweifel auf Eisenzufuhr zurückzuführen. Eine weniger ausgeprägte Zufuhr kann auch für Ca angenommen werden.

Im Horizont 4a herrschen eigentümliche Verhältnisse, die wohl auf eine Überlagerung von Abwanderung und Zufuhr zurückzuführen sind. Das Auffallendste ist die Stellung der Marken für Al und Si. Al hat gegenüber allen anderen Elementen Einbußen erlitten, sogar gegenüber Ca, das doch sonst unter unseren klimatischen Bedingungen meist sehr bald angegriffen wird. Ca, Mg, K und Na stehen zwischen Al und Si. Im Gegensatz zu 3 und 2 hat hier K im Vergleich zu Na erhebliche Verluste erlitten. P befindet sich, wie auch in den beiden

anderen Diagrammen, weit rechts, während man sonst gewöhnlich liest, daß die Phosphorsäure bei der Podsolverwitterung weggeführt wird. Es ist kaum möglich, auch nur die ungefähre Lage des konstanten Punktes in 4a anzugeben. (Nähe von Si?)

Biotitgneis. Fahrstraße vom Hirzberg b. Freiburg nach St. Ottilien. Schwarzwald.

Tab. 13, Abb. 17.

Quellen:

- G. Rühle 1911.
 V. Pollack 1923, S. 106.
 P. Niggli 1925, S. 328.
 H. Harrassowitz 1926a, S. 317.
 Derselbe 1926b, S. 141.
 E. Blanck 1929, S. 221.
 H. Harrassowitz 1930b, S. 248.
 H. Niklas 1930a, S. 66.

Profil:

Die Bezeichnungen L_1 , L_{1f} , L_2 stammen von H. Harrassowitz.

G_1 : ziemlich feinkörniger Rengneis, Schichtflächen mit dunklem Glimmer bedeckt. U. d. M. erkannte man, daß der Glimmer teilweise in Chlorit umgewandelt und der Feldspat z. T. getrübt ist.

G_2 : angewitterter Gneis.

G_3 : stärkst verwitterter Gneis, der nach Rühles Auffassung schon ursprünglich eine andere Zusammensetzung gehabt hat als G_1 .

L_1 : Lehm, unmittelbar über Granit entnommen. Siebfraction, feiner als $\frac{1}{2}$ mm; außerdem im Schönschen Apparat geschlämmt, der gröbere Anteil davon wurde analysiert. **F**: wie G_1 .

L_{1f} : feinste Teilchen des Lehmes L_1 , die sich erst nach mehrtägigem Stehen auf Zugabe von etwas Chlorammonium abgesetzt haben.

L_2 : Lehm, 2 m unter Oberfläche, nach unten in weniger stark verwitterten Gneis übergehend. Anteil unter $\frac{1}{2}$ mm. **F**: Waldseestraße bei Freiburg, Sternwald.

Die Proben wurden verschiedenen, aber nahe beieinander liegenden Orten entnommen, die Lehme zunächst bei 100° getrocknet und dann 24 Stunden in dünner Schicht an der Luft stehen gelassen.

Analysen: G. Rühle.

G. Rühle weist mehrfach darauf hin, daß es möglich, bei der Stufe G_3 sogar ziemlich sicher ist, daß die Verwitterungsprodukte aus anderen Gesteinen hervorgegangen sind als der vergleichsweise analysierte frische Gneis G_1 . So schreibt er z. B. S. 17 hinsichtlich G_2 : „Man muß hierbei allerdings auch berücksichtigen, daß gewisse Unterschiede in der Zusammensetzung der beiden Gneise (G_1 , G_2) bereits schon ursprünglich vorhanden sein können.“ In bezug auf G_3 lesen wir S. 5: „Wie aus den Analysen unzweifelhaft hervorgeht, hat der am stärksten verwitterte Gneis jedenfalls eine andere Zusammensetzung gehabt als die

beiden anderen.“ S. 9 wird nochmals aus einem Vergleich der Analysen geschlossen, daß der Gneis „ursprünglich eine andere Zusammensetzung gehabt hat, als die beiden Proben G_1 und G_2 “. Schließlich berechnet er S. 23 aus den Bauschanalysen, Salzsäure- und Schwefelsäureauszügen, daß G_3 „ursprünglich viel reicher an Feldspat gewesen sein muß als die beiden andern...“. Ein Hinweis auf den schnellen Wechsel in der Gesteinsbeschaffenheit (S. 38) beschließt auch seine Arbeit.

Wenn sich die verschiedenen Verwitterungsprodukte hinsichtlich des Ausgangsgesteines tatsächlich so stark unterscheiden, wie Rühle immer betont, dann hätte seine ganze Untersuchung für die Beantwortung der Frage nach der Art und Weise der Verwitterung des Gneises vom Hirzberg überhaupt keine Bedeutung!

V. Pollack (1923) führt die Untersuchung Rühles „nach einem Bericht von Endell“ an.

P. Niggli gibt (1925, S. 328) die Analysen G_1 , G_2 , L_1 ohne weitere Erläuterungen zum Vergleich mit Schweizer Profilen wieder.

H. Harrassowitz stellt die Rühlesche Untersuchung, eine „ausgezeichnete Arbeit dieses Meigen-Schülers, die wenig beachtet worden“ sei, als „vorzüglichen Ausgangspunkt“ an die Spitze seiner „Studien über mittel- und südeuropäische Verwitterung“. Er berechnet für die einzelnen Verwitterungsprodukte seine Quotienten k_i , b_a , K , B . (Vgl. Tab. 13 S. 134!).

„... das molekulare Verhältnis k_i geht von 9,5 bis schließlich auf 2,7 herunter. Starke Entkieselung ist also der erste deutlich feststellbare Vorgang, der ein erhebliches Ausmaß erreicht. Mit der Entkieselung ziemlich parallel verläuft die Entbasung. Die Feldspatbasen Ca, Na, K nehmen zusammen beträchtlich ab, und b_a senkt sich von 0,94 auf 0,3 und gar 0,1 bei L_{1f} . Bei L_2 macht das Calcium eine sehr bemerkenswerte Ausnahme, indem es erheblich über den Anfangswert steigt.“ Das Magnesium spiele, wie häufig, eine Sonderrolle. Es gehe gern, ebenso wie Ca, in größerer Menge in Verwitterungsgele ein. Über die Vorgänge wissen wir „noch gar nicht Bescheid und erst eine genauere von einem Mineralogen durchgeführte Trennung der unbekannten Gemengteile kann uns weiterbringen“ (vgl. auch 1926 b, S. 148).

Zusammenfassend stellt er fest, daß die Gelberdeverwitterung unmittelbar bei Freiburg ausgezeichnet sei durch

„starke Entkieselung ($K = 0,4$ bis $0,8$),
starke Entbasung unter Anreicherung von Mg ($B = 0,34$ bis $0,13$),
Anreicherung an Al_2O_3 und Fe_2O_3 ,
starke Zunahme des gebundenen Wassers.“

Im „Laterit“ (1926a) beschränkt sich Harrassowitz auf die Wiedergabe seiner „Ziffern“ für G_1 , G_2 , L_1 und L_{1f} (gemeinsam mit denjenigen für den Hbl'-Granit von Großsachsen und einen Basalt aus der Nähe Gießens).

Schließlich erwähnt er den „Plagioklasgneis Freiburg“ noch bei Ausführungen zur Brauchbarkeit von Säureauszügen für die Erkenntnis

der Verwitterungsvorgänge. Bereits vom frischen Gneis seien 20,42 % in Salzsäure und weitere 16,39 % in Schwefelsäure löslich.

E. Blanck (1929) führt die „Studie“ Rühles im Rahmen einer Zusammenstellung von umfangreicheren Untersuchungen an, „die auf die Erkenntnis des Verwitterungsvorganges der Gesteine an Ort und Stelle in der Natur gerichtet waren“.



Abb. 17. Hirzberg.

Auch H. Niklas begnügt sich in einer z. T. auf recht alten Quellen fußenden Arbeit über „die Entstehung und Ausbildung der Mineralböden“ (1930a) mit der Angabe des Titels der Dissertation Rühles.

Nach den Reihungsbildern ist in G_2 und G_3 Al das widerstandsfähigste Element. Si hat 20 bis 30 % verloren; die größten Einbußen hat, wie so oft, Ca erlitten (G_2 : 50 %, G_3 : 75 %). Alk steht zwischen Si und Ca. In G_2 hat K gegenüber Na verloren, in G_3 hingegen ist K gegenüber Na erheblich angereichert worden. Mg verhält sich in den beiden Proben recht unterschiedlich, während Fe und Ti Verluste zwischen 15 und 35 % aufweisen.

In den beiden Fraktionen L_1 und L_{1f} , die wegen des Fehlens des Anteils über $\frac{1}{2}$ mm von vornherein kein getreues Bild des Verwitterungsvorganges geben können, scheint ebenfalls Al am stärksten angereichert worden zu sein. Ihm gegenüber hat Si etwa $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Gehaltes verloren. Noch mehr wurde Ca angegriffen, das in L_{1f} sogar völlig verschwunden ist. Sehr stark sind auch die Verluste der Alkalien. In beiden R.-B. ist K gegenüber Na erheblich angereichert worden. Die geringsten Verluste weist in L_1 Ti mit 35 % auf; fast ebenso hoch sind sie in L_{1f} . Beide Diagramme unterscheiden

sich dagegen wesentlich hinsichtlich des Verhaltens von Fe und Mg: während in der gröberen Fraktion L_1 beide Oxyde 50 bis 70% eingeblüßt haben, steht in L_{1f} die Fe-Marke unmittelbar neben Al und auch Mg mit nur 30% Verlust noch rechts von Ti.

Tabelle 13.
Freiburg i. Br.³⁵⁾

	G_1	G_2	G_3	L_1	L_{1f}	L_2
SiO ₂ . . .	70,85	0,93	0,97	0,74	0,46	0,67
Al ₂ O ₃ . . .	12,60	1,30	1,20	2,07	1,63	1,69
Fe ₂ O ₃ . . .	1,86	2,42	2,66	2,71	4,56	7,29
FeO . . .	3,16	0,45	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃ Σ . .	5,37	1,13	0,922	0,938	1,58	2,53
MgO . . .	1,44	1,31	0,31	0,60	1,12	1,94
CaO . . .	1,24	0,67	0,28	0,34	—	1,64
Na ₂ O . . .	3,44	0,85	0,66	0,64	0,13	0,27
K ₂ O . . .	3,64	0,72	0,95	1,01	0,44	0,40
Alk ₂ O . . .	7,08	0,781	0,807	0,826	0,288	0,333
H ₂ O ⁺ . . .	1,21	2,84	2,98	6,35	—	8,20
(H ₂ O [—]) . .	0,17	(6,70)	(5,47)	(7,70)	—	330—397
TiO ₂ . . .	1,08	0,81	0,77	1,37	1,06	1,30
Σ	100,52	100,74	100,10	100,00	66,42	100,68
si	343	296	386	183	145	153
ti	3,94	2,96	3,48	4,41	388	3,41
al	36	43	49½	61	54	40½
fm	30	33	24½	20	39½	46½
c	6½	4	2	2	—	7
alk	27½	20	24	17	6½	6
k	0,41	0,35	0,48	0,50	0,71	0,49
mg	0,35	0,39	0,15	0,26	0,27	0,29
c/fm	0,21	0,12	0,09	0,09	—	0,15
ki	9,6	6,7	7,8	3,4	2,7	3,8
ba	0,94	0,56	0,54	0,31	0,12	0,32
K	1,00	0,70	0,81	0,36	0,28	0,4
B	1,00	0,58	0,57	0,33	0,13	0,34

Auch das R.-B. für den Lehm L_2 , der nach Rühles Auffassung (S. 37) stärker verwittert ist als L_1 , kann den tatsächlichen Verlauf der Bildung des Lehms von der Waldseestraße nicht wiedergeben, da Rühle wiederum nur den Anteil unter ½ mm analysiert hat, ganz abgesehen davon, daß er hier besonders starke Bedenken hinsichtlich der Identität des wirklichen Ursprungsgesteines mit dem herangezogenen Vergleichsgestein erhoben hat. Nach dem R.-B. hat Si bis auf die Alkalien die stärksten Verluste erlitten. K ist gegenüber Na schwach ange-

reichert worden. Eigenartigerweise befindet sich hier die Ca-Marke unmittelbar neben der für Al; Harrassowitz (1926b) führt dies auf eine Aufnahme von Kalk in Gele zurück. Noch mehr sind Mg und besonders Fe angereichert worden (wenn $Al = \text{const.}$, dann [Reihe 9] $Mg + 15\%$, $Fe + 50\%$).

Die Stellung der Marken für Na, K und Ca spricht klar gegen die Zusammenfassung dieser drei Elemente zu einem Mittelwert, nicht nur in L_2 , worauf Harrassowitz selbst schon hinweist, sondern z. B. auch in G_c , wo — die Tonerde als unverändert angenommen — [Reihe 23 des Deckblattes] K 20%, Alk 33%, Na 46% und Ca 76% eingebüßt hat, während sich unter der gleichen Voraussetzung aus $B = 0,57$ ein mittlerer Verlust von 43% ergibt, der das gegensätzliche Verhalten von Ca und K nicht zum Ausdruck bringt.

Plagioklasgneis. Wagensteigtal an der Büblesäge bei St. Märgen, Schwarzwald.

Tab. 14, 15a, Abb. 18.

Quellen:

H. Harrassowitz 1926b, S. 144, 147.

Derselbe 1930a, S. 189, 192.

Derselbe 1930b, S. 248.

Profil:

IC: frisch, schiefrig, offenbar sedimentär.

IB: Gelblehm mit schwachem Humushorizont, unmittelbar auf frischem Gestein. Verwitterte Gesteinsbröckchen herausgelesen und gesiebt. Analysiert wurde die Fraktion unter 2 mm.

Analysen: L. Möser.

H^+ wurde als Glühverlust bestimmt, umfaßt also auch die organische Substanz.

H. Harrassowitz berechnet (1926b) aus den Analysen seine „Ziffern“:

	ki	ba	K	B
IC . .	7,1	0,64	—	—
IB . .	4,7	0,27	0,66	0,42

Aus $K = 0,66$ schließt er auf eine deutlich erkennbare Entkieselung. Es sei (S. 147) „vielleicht kein Zufall, daß die Abnahme der Kieselsäure bei der Gelberde I (das ist die eben besprochene von der Büblesäge) und bei den Gelberden von Freiburg (vgl. das Hirzbergprofil!) geringer ist, als bei den Kreßerden“ (siehe „westl. St. Peter“ und „nordöstl. St. Peter“). Den Beweis für diese Annahme bleibt Harrassowitz allerdings schuldig; denn die Ziffern K für die Kreßerden ($K = 0,64, 0,83, 0,56$) liegen teils über, teils unter denjenigen für die Gelberde I

($K = 0,66$) und die verwitterten Gesteine vom Hirzberg ($K = 0,70, 0,81, 0,31, 0,40, 0,28$). S. 150 bemerkt er übrigens selbst, daß er zwischen Gelb- und Kreblehm (bis auf die Farbe) keinen Unterschied gefunden habe.

MgO steige (S. 149), K_2O sei erhöht, Al_2O_3 , das „am wenigsten wandernde“ Oxyd, weise vielleicht eine geringe Abfuhr auf, Fe steige im Lehm, weil es in die Gelfällungen eingeht, daneben sei eine Entbasung

Tabelle 14.
St. Märgen, Schwarzwald.

	Wagensteigtal		Diescheneck			
	IC	IB/IC	IVZ/IC	IVB ₂ /IC	IVB ₁ /IC	IVA/IC
SiO ₂ . . .	68,55	0,755	0,660	0,776	0,762	0,780
Al ₂ O ₃ . . .	16,48	1,142	1,53	1,30	1,36	1,003
Fe ₂ O ₃ . . .	0,82	6,54	6,15	9,89	8,20	5,30
FeO . . .	3,46	0,694	0,399	0,301	0,419	0,705
Fe ₂ O ₃ Σ . .	4,66	1,72	1,41	1,984	1,788	1,515
MgO . . .	1,13	1,479	1,105	1,558	1,796	1,070
CaO . . .	1,82	0,505	1,248	0,703	0,565	0,242
Na ₂ O . . .	3,43	0,257	0,134	0,093	0,061	0,064
K ₂ O . . .	1,47	1,17	0,749	0,721	0,925	0,870
Alk ₂ O . . .	4,90	0,531	0,318	0,282	0,320	0,306
H ₂ O ⁺ . . .	1,90	6,37	5,40	4,50	4,73	7,92
H ₂ O ⁻ . . .	1,15	3,12	3,18	2,05	2,13	3,18
TiO ₂ . . .	0,67	1,717	2,91	2,02	1,94	1,79
Σ	99,88	100,39	99,86	100,55	100,21	99,86

eingetreten, die, wenn sie „gleichmäßig“ (vgl. dazu das R.-B.!) verläuft, „das Kennzeichen des Podsolprozesses“ darstelle, und der daher auch hier, „trotzdem äußerlich nichts zu sehen ist“, oberflächlich



Abb. 18. Bubblesäge, St. Märgen.

wohl schwach einsetze. Es handele sich bei solchen Lehmen meist um Gelfällungen unmittelbar über dem frischen Gestein, um eine „Kondensation“.

Im Schwarzwald bilden sich Gelblehme vorwiegend auf hellen plagioklasführenden Gneisen, Kreblehme auf orthoklasführenden Gneisen. Als Beleg für die Kreblehmbildung wird das Profil aus dem Wagensteigtal auch in der Untersuchung „Gelberden oder Gelblehme“ (1930a; Analysen S. 192) angeführt.

In dem Beitrag „Fossile Verwitterungsdecken“ zu Band 4 des „Handbuches der Bodenlehre“ von E. Blanck werden Löslichkeitszahlen eines frischen Gneises irrtümlich mit dem „Plagioklasgneis St. Märgen“ in Zusammenhang gebracht. Die angegebenen Zahlen beziehen sich jedoch auf den noch zu besprechenden Ganggranit aus dem großen Steinbruch westl. St. Peter.

Nach den Niggilizahlen (vgl. Tab. 15a S. 141!) ist schon im „frischen“ Gneis ein hoher *al*-Überschuß ($16\frac{1}{2}$ Einheiten) vorhanden. Damit wird die Angabe von Harrassowitz, daß es sich „offenbar“ um einen Sedimentgneis handele, voll bestätigt. Mit der Sedimentnatur hängt wahrscheinlich auch die unverhältnismäßig hohe *ti*-Zahl zusammen.

Das R.-B. ist insofern ungünstig gezeichnet, als sich die Verluste der einzelnen Elemente nicht mit Hilfe des Deckblattes ablesen lassen, sobald man ein Element links von Mg als konstant betrachtet. Im Reihungsbild hat Si gegenüber Al ca. 40% verloren. Gegenüber Al haben Mg, Ti, Fe zugenommen, d. h. also, wenn Al konstant geblieben wäre, sind diese drei Elemente in den Bereich der untersuchten Probe zugeführt worden. Ca und Na haben die stärksten Verluste erlitten; K ist hier gegenüber Na sehr stark angereichert worden. Bei der Beurteilung des Diagramms ist nochmals daran zu erinnern, daß es sich um eine Siebfraction eines Sedimentgneises handelt.

Gneis. Diescheneck, westl. des Karpfenberges, nördl. St. Märgen, Schwarzwald.

Tab. 14, Abb. 19.

Quellen:

H. Harrassowitz 1926b, S. 133, 145 ff.

Derselbe 1930a, S. 190.

Profil:

IVC: „nicht beobachtbar“, deshalb vergleichsweise

IC: frisches Gestein des Profils aus dem Wagensteigtal an der Büblesäge bei St. Märgen.

IVZ: Zersatz von körnigem Gneis; über 30 cm.

IVB₂: Gelblehm; 20—40 cm. [Anteil unter 2 mm.]

IVB₁: heller Kreblehm, übergehend in B₂; 20 cm. [Anteil unter 2 mm.]

IVA: dunkel-kreß gefärbter Humusboden, unter Wald; 10 cm.

Analysen: L. Möser.

Harrassowitz hat leider kein frisches Gesteinsmaterial beschaffen können; er bezieht deshalb die verwitterten Proben auf den Gneis aus dem Wagensteigtal. Damit wird natürlich von vornherein eine beträchtliche Unsicherheit in die Berechnung hineingebracht, zumal es sich um einen Sedimentgneis handelt.

Die „Quotienten“ lauten:

	IC	IVZ	IVB ₂	IVB ₁	IVA
ki . . .	7,1	3,1	4,2	4,0	5,5
ba . . .	0,64	0,24	0,19	0,16	0,15
K . . .	—	0,43	0,58	0,56	0,77
B . . .	—	0,38	0,30	0,26	0,23

In bezug auf SiO_2 wird (S. 147) bei der noch zu besprechenden Verwitterung eines Sillimanit-Cordieritgneises von St. Peter (III) festgestellt: „... selbst an der äußersten Oberfläche findet eine Abfuhr von SiO_2 statt. Wir werden aber gleich sehen, daß dies bei IV (eben dem Gneis von Diescheneck) nicht der Fall ist“. In dem Humushorizont

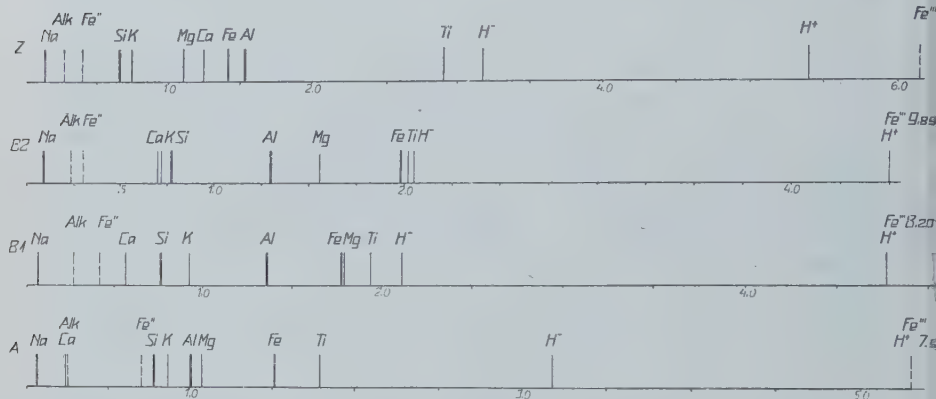


Abb. 19. Diescheneck, St. Märgen.

IV A weist *ki* „merkwürdigerweise“ (S. 148/149) wieder einen größeren Wert auf, „obgleich von einer Podsolierung nichts zu sehen war. Aus dem Verhalten der Basen ergibt sich aber, daß dieser Vorgang doch schon einsetzt.“

MgO steige infolge der Aufnahme in Gele (S. 143, 150).

K_2O , Na_2O , CaO weisen eine gleichmäßige Entbasung auf, das Kennzeichen des Podsolprozesses. (Vgl. dazu die vier R.-B. in Abb. 19!)

Von Al_2O_3 sei wegen der gleichmäßigen Entbasung eine geringe Menge weggeführt worden; daher steige *ki*. (Vgl. wiederum die Marken für Si und Al in den R.-B.)

Fe steige in den Lehmen über den Zersatz, da es „in die Gelfällungen eingeht“. Es werde also nicht nur passiv durch Abfuhr anderer Bestandteile angereichert, wie aus einem Vergleich mit der am wenigsten wandernden Tonerde hervorgehe (S. 149).

In einer späteren zusammenfassenden Darstellung „Gelberden oder Gelblehme“ (1930a) führt er das Profil vom Diescheneck zum Beweis dafür an, daß im südl. Schwarzwald in den höheren Teilen des Profils eine ganz ähnliche „Kreßfärbung“ auftrete wie in der Gegend von Lugano.

Wegen der Molekularzahlen nach Niggli für das frische Gestein siehe die Bemerkungen zu dem Profil aus dem Wagensteigtal bei St. Märgen (S. 137)!

Alle vier Reihungsbilder weisen gemeinsame Züge auf; so z. B. hinsichtlich der Stellung von Si zu Al („Entkieselung“), von K zu Si (ähnliche Verluste), von Na zu K (starke Kalianreicherung), hinsichtlich des Ti (immer am stärksten angereichert), des Na (immer stärkste Verluste), des H^+ , des H^- . Die Diagramme A, B₁ und B₂ unterscheiden sich von Z im wesentlichen nur durch die Stellung des Ca: es erscheint in Z recht widerstandsfähig, sogar noch viel widerstandsfähiger als Si. Seine Angreifbarkeit nimmt nach A hin beständig zu; in B₂ steht es auf gleicher Höhe mit Si und K, in B₁ schon ein beträchtliches Stück links von Si und K und in A schließlich nicht mehr weit von Na entfernt. Aus allen vier R.-B. kann man folgende Widerstandsreihe der Oxyde entnehmen: Na, Fe⁺⁺, Si, K, Al, Fe, Ti, H⁻, H⁺, Fe⁺⁺⁺; nur Mg springt neben dem schon erwähnten Ca zwischen K und Fe umher, ist aber im großen und ganzen auch ziemlich widerstandsfähig.

Sillimanit-Cordierit-Gneis. Nordöstl. St. Peter, Schwarzwald.

Tab. 15, 15a, Abb. 20.

Quellen:

H. Harrassowitz 1926b, S. 144ff.

Derselbe 1930c, S. 376, Zahlentafel 3.

Profil:

IIIC: mäßig frisches Gestein.

IIIB: Kreblehm, 20—40 cm. [Anteil unter 2 mm.]

IIIA: humoser Wiesenboden, 20 cm.

Analysen: L. Möser.

Sehr wesentlich ist nach Harrassowitz (1926b, S. 147) in diesem Profil, daß nicht nur im Kreblehm B ($K = 0,83$), sondern auch in der Humusschicht A ($K = 0,79$) Entkieselung eingetreten ist. MgO steige. Die Basen seien gleichmäßig weggeführt worden, was ja für den Podsolprozeß kennzeichnend sei. Eisen steige an im Lehm (S. 149), werde hingegen aus dem Humushorizont als weiterer Hinweis auf beginnende Podsolierung (S. 150) z. T. weggeführt.

1930 vergleicht Harrassowitz den „Schwarzwaldlehm“ mit Lehmen aus tropischen Klimaten. Chemisch sei ein Unterschied nur schwer festzustellen. „Es fällt aber auf, daß die Schwarzwaldlehme und andere ähnliche von Harrassowitz untersuchte Lehme sich durch einen hohen Gehalt an FeO auszeichnen. Die Böden aus dem Schwarzwald und Georgia sind in der dortigen Landschaft als reife Böden zu bezeichnen. Es ergibt sich danach, daß reife Böden gemäßigten und subtro-

pischen Klimas unreifen im tropischen Klima recht ähnlich sind (schon Marbut und Bennett wiesen darauf hin). Als Unterschied kann man nur das Auftreten der tropischen Siallitgele und in

Tabelle 15.
St. Peter, Schwarzwald.

	nordöstl. St. Peter			Gr. Steinbr. westl. St. Peter	
	IIIC	IIIB	IIIA	IIC	IIB
SiO ₂ . . .	64,84	0,861	0,827	75,80	0,772
Al ₂ O ₃ . . .	17,08	1,099	1,040	14,84	1,201
Fe ₂ O ₃ . . .	2,01	4,02	2,55	0,63	11,23
FeO . . .	4,52	0,573	0,588	0,22	(7,64)
Fe ₂ O ₃ Σ . .	7,03	1,56	1,150	0,87	10,29
MgO . . .	2,19	0,986	0,685	0,37	4,46
CaO . . .	0,48	0,562	0,480	0,50	0,520
Na ₂ O . . .	1,38	0,775	0,666	3,16	0,640
K ₂ O . . .	2,55	0,635	0,572	2,98	0,890
Alk ₂ O . .	3,93	0,685	0,605	6,14	0,761
H ₂ O ⁺ . . .	3,25	1,977	3,67	0,65	9,42
H ₂ O ⁻ . . .	0,54	3,35	6,33	0,07	(21,9)
TiO ₂ . . .	0,88	1,160	1,205	0,08	(6,75)
Σ	99,72	99,72	99,65	99,30	99,86

Mitteleuropa das Auftreten großer Mengen FeO hervorheben.“ Der Unterschied zwischen tropischer und subtropischer Verwitterung sowie derjenigen in der gemäßigten Zone bestehe weniger in der verschiedenen Art, als vielmehr in dem verschiedenen Grade der Verwitterung.

Aus den Niggli-Zahlen (vgl. Tab. 15a S. 141!) ergibt sich bereits für das „frische“ Gestein ein *al*-Überschuß von 29 Einheiten. Nur zum geringen Teil ist dieser darauf zurückzuführen, daß der

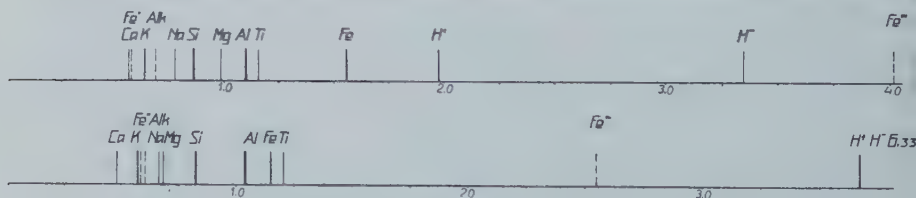


Abb. 26. Nordöstl. St. Peter.

Gneis nicht mehr frisch ist, wesentlich ist wohl sein sedimentärer Ursprung. Darauf weisen auch *fm* und *ti* hin; ebenso ist $k = 0,55$ ein Wert, der bei einem Eruptivgesteine nur bei den sauersten Gliedern der pazifischen Sippe oder Gesteinen vom mediterranen Typus vorkommt, bei letzteren meist bei niedrigerem *si*.

Es bestehen gewisse Ähnlichkeiten mit den beiden Profilen aus der Umgebung von *St. Märgen* (Abb. 18 und 19): Gegenüber Al hat Si verloren (etwa 20%), während Ti und Fe angereichert worden sind. Die R.-B. der Abb. 20 unterscheiden sich von denjenigen von *St. Märgen* im wesentlichen nur in dem Verhalten des Ca, das hier die stärksten Verluste erlitten hat, sowie dem K/Na-Verhältnis; K hat hier einmal gegenüber Na Einbußen erlitten.

Tabelle 15a

Molekularzahlen (nach Niggli) der in den Tabellen 14 und 15 angeführten „frischen“ Bezugsgesteine IC, IIIC, IIC.

	IC	IIIC	IIC
si . . .	326	294	491
ti . . .	2,39	2,99	0,39
al . . .	46	45½	56½
fm . . .	24½	38½	8
c . . .	0½	2½	3½
alk . .	20	13½	32
k . . .	0,22	0,55	0,38
mg . .	0,33	0,38	0,46
c/fm . .	0,38	0,06	0,44

Im übrigen ähneln die R.-B. A und B einander sehr. Die Reihenfolge in der Angreifbarkeit der Elemente ist in beiden R.-B. dieselbe bis auf Mg — Si und Ti — Fe, die in A gegenüber B ihren Platz vertauscht haben.

Ganggranit. Großer Steinbruch, westl. St. Peter, Schwarzwald.

Tab. 15, 15a, Abb. 21.

Quellen:

H. Harrassowitz 1926b, S. 144ff.

Derselbe 1930b, S. 248.

Profil:

II C: frisch (?).

IIB: Kreblehm; 50 cm. [Anteil unter 2 mm.]

IIA: undeutlicher Humushorizont unter Wiese (nicht analysiert).

Analysen: L. Möser (frisches Gestein: $\Sigma = 99,30\%$!).

Harrassowitz stellt in bezug auf SiO_2 (1926b S. 146) Entkieselung fest, da $K = 0,74$ (es muß richtig heißen $K = 0,64$, wie in der Übersichtstabelle 1 auf S. 147 auch angegeben). MgO steige. K, Na und Ca werden gleichmäßig weggeführt, ein Kennzeichen für den Podsolprozeß. Aus dieser gleichmäßigen Entbasung schließt er weiterhin auf eine leichte Abfuhr von Tonerde. Eisen steige an. „*Sehr eigenartig*“

und nicht recht erklärbar ist es, wenn . . . neben Fe_2O_3 auch FeO ansteigt. . . Da aber nicht bewiesen werden kann, daß das Verwitterungsprodukt durchaus dem frischen Gestein gleicher Zusammensetzung entspricht, ist es möglich, daß zufällige Unterschiede des frischen Gesteines hier mit-spielen“ (S. 149).

Nach den Niggli-Zahlen (vgl. Tab. 15a S. 141!) weist das frische Gestein einen αl -Überschuß von 21 Einheiten auf. Da ein „Ganggranit“ doch rein eruptiv sein sollte, ist dieser Überschuß nur damit zu erklären, daß entweder dem Analytiker irgendein Fehler unterlaufen ist, worauf die niedrige Summe hindeuten könnte, oder das „frische“ Gestein bereits ganz erheblich zersetzt war.

Das Reihungsdiagramm ist insofern ungünstig gezeichnet, als es sich für das Ablesen der Verluste mit Hilfe des Deckblattes nicht eignet. Ich habe aber Wert darauf gelegt, auch Fe maßstäblich dar-zustellen.

Si/Al: Wie bei den beiden Profilen aus der Umgebung von *St. Mär-gen* (Abb. 18, 19), demjenigen auf Sillimanit-Cordierit-Gneis *nordöstl.*

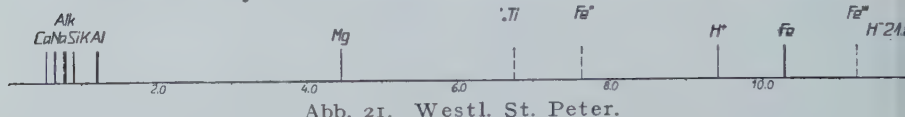


Abb. 21. Westl. St. Peter.

St. Peter (Abb. 20) und dem auf Biotitgneis vom *Hirzberg* bei Freiburg (Abb. 17) hat Si gegenüber Al beträchtliche Verluste erlitten.

Alk verhält sich im Mittel wie Si; K ist gegenüber Na deutlich angereichert worden.

Ca hat die stärksten Verluste erlitten.

Die Verluste an Alk und Ca sind durchaus nicht so gleichmäßig, wie Harrassowitz anzunehmen scheint (vgl. in Tab. 15 die R.-Z. für Ca, Na, K unter II B.)

Ti, Fe verhalten sich ähnlich wie in den anderen oben genannten Profilen aus dem Schwarzwald. Auch hier sind beide Elemente stark angereichert, ganz besonders das Eisen. Das schon von Harrassowitz als besonders eigenartig hervorgehobene Ansteigen des FeO im Kreblehm kommt im R.-B. durch die Lage der Fe^{2+} -Marke noch rechts von Ti zum Ausdruck. Bezogen auf den Gesamtgehalt hat aber trotzdem eine Oxydation stattgefunden, wie aus der Lage der Marke für Fe^{3+} rechts von Fe hervorgeht. Die Anreicherung des FeO ist entweder mit Harrassowitz damit zu erklären, daß die beiden miteinander verglichenen Gesteine von vornherein hinsichtlich des Gehaltes an zweiwertigem Eisen voneinander abwichen, oder auf Reduktion von aufgenommenem dreiwertigen Eisen bzw. auf Zuführung von Fe^{2+} (etwa als Ferrohumat, vgl. u. a. F. Beyschlag, P. Krusch und

J. H. L. Vogt 1921, S. 597) und spätere Stabilisierung in neuen Mineralien zurückzuführen.

Nach Stremme (1908, S. 124) könnte man diese Reduktion als einen Hinweis auf Kaolinisierung bzw. eine Verwitterung in der Richtung auf Kaolin ansehen.

Granit. Großer Steinbruch am Südosthange des Wurmberges bei Braunlage, Harz.

Tab. 16, 17, Abb. 22 (im R.-B. 11 ist die Marke für Mg versehenlich nicht eingezeichnet worden).

Quellen:

- E. Blanck und J. Petersen 1924, S. 199ff.
- C. W. C. Fuchs 1862, S. 856.
- J. Schubert und A. Dengler 1909.
- L. Milch und G. Alaschewski 1925, S. 309.
- E. Blanck und A. Rieser 1926, S. 45.
- H. Harrassowitz 1926b, S. 152.
- E. Blanck 1929, S. 221.
- E. Tröger 1929, S. 52f., 91, 94.
- H. Niklas 1930b, S. 51—53.

Profil: Gesammelt unter der Leitung von H. Rose.

- 1: frischer Granit, klein- bis mittelkörnig.
- 2: verwitterter Granit a. Im Vergleich zum frischen Granit hat 2 einen bräunlichgelben Anflug. Der Oligoklas ist gebleicht und hat seinen Glanz verloren. Der Biotit läßt nur wenig Veränderungen erkennen. Der Orthoklas ist im allgemeinen matt.
- 3: verwitterter Granit b. Gegenüber 2 etwas stärker verwittert. Das an sich noch feste Gestein ist zerbrechlich geworden.
- 4: verwitterter Granit c. Das Gefüge ist noch mehr gelockert als bei 3. Im übrigen unterscheidet er sich aber nicht wesentlich davon.
- 5: lockere, grusige Masse; gelbbraun; „erstes Zerfallsprodukt“. Analysiert wurde nur der unter 2 mm liegende Anteil.
- 6: braune Erde mit einem geringen Humusgehalt. [Anteil unter 2 mm.]
- 7: dunkelbraune Erde, mit höherem Humusgehalt als 6. [Anteil unter 2 mm.]
- 8: graubraune humose Erde. [Anteil unter 2 mm.]
- 9: stark humose graue Erde. [Anteil unter 2 mm.]
- 11: stark humose graue Erde. [Anteil über 2 mm.]
- 10: fast schwarz aussehende, stark humose oberste Schicht. [Anteil unter 2 mm.]
- 12: fast schwarz aussehende, stark humose oberste Schicht. [Anteil über 2 mm.]

Analysen: J. Petersen.

Blanck und Petersen S. 199: 1—4: „... im allgemeinen keine sehr großen Unterschiede. Immerhin erkennt man deutlich, daß sich die Tonerde etwas anreichert, die Summe des Eisens und der Alkalien sowie

Kalk und Magnesia verringert. SiO_2 , TiO_2 , P_2O_5 und Glühverlust sind nahezu gleich geblieben.“ Nach der Umrechnung auf glühverlustfreie Substanz wird (S. 202) „eine schon gleich anfangs einsetzende Zunahme von SiO_2 und Tonerde“ festgestellt, wohingegen „etwas Eisen und Natron, namentlich aber Kalk in Verlust geraten“ sind. Fe sei oxydiert, zugleich aber auch z. T. fortgeführt worden.

5—10: Aus den Bauschanalysen ergibt sich (S. 200) „eine allmählich stark anwachsende Zunahme des Glühverlustes, ... Einflüsse, die nicht allein auf atmosphärische Verwitterung zurückzuführen sind,

Tabelle 16.

Wurmberg, Harz (1. Teil).

	1	2	3	4
SiO_2	70,85	1,011	0,994	0,992
Al_2O_3	11,70	1,009	1,183	1,20
Fe_2O_3	2,97	1,038	0,923	0,963
FeO	1,65	0,745	0,872	0,764
$\text{Fe}_2\text{O}_3\Sigma$	4,80	0,925	0,904	0,889
MgO	0,71	1,014	0,915	0,760
CaO	1,78	0,674	0,657	0,657
Na_2O	3,37	0,944	0,944	0,866
K_2O	5,15	1,025	0,985	0,971
Alk_2O	8,52	0,994	0,965	0,930
Gl.-V.	1,10	1,189	1,054	0,955
TiO_2	0,26	(1,115)	(0,807)	(0,730)
P_2O_5	0,10	(0,90)	(1,1)	(1,0)
Σ	99,64	100,77	99,90	99,49

sondern auf die Mitbeteiligung organischer Stoffe hinweisen. Das tritt besonders von 7—10 in Erscheinung. Die Abnahme der Kieselsäure . . . steht hiermit im Einklang, ebenso wie hierdurch die Verringerung aller sonstigen Bestandteile bedingt ist, und auch wohl die geringe Zunahme von P_2O_5 und SO_3 hierauf zurückzuführen sein dürfte.“ Nach dem Ausschalten des Glühverlustes zeige sich in bezug auf 5 und 6 „die schon früher begründete Erscheinung des Zunehmens von SiO_2 und Abnehmens von Al_2O_3 “; SiO_2 erfahre im großen und ganzen während der Dauer des ganzen Prozesses eine geringe Zunahme. Gleiches dürfe für Al_2O_3 gefolgert werden. Kalk werde ausgewaschen, am Schluß sei nur noch $\frac{1}{3}$ des Anfangsgehaltes zugegen. MgO halte sich trotz anfänglicher Löslichmachung. „Die Abnahme des Kalis, die sich mehr und mehr geltend macht, erreicht keineswegs die Höhe des Natron.“

In bezug auf die Verwitterungsprodukte 5—10, von denen ja nur der Anteil unter 2 mm untersucht wurde, weisen Blanck und Petersen (S. 200) noch darauf hin, daß die Feldspäte, solange sie

noch nicht zerfallen sind, beim Absieben in die gröbere Fraktion eingehen, der feinere Anteil mithin reicher an den von vornherein kleineren Quarzen und Glimmern werde. Daher steige auch in 5, 6 und 7 SiO_2 an und werde Al_2O_3 verringert.

Zusammenfassend wird (S. 202) festgestellt, daß bei der Verwitterung des Wurmberg-Granites SiO_2 und Al_2O_3 relativ angereichert, die übrigen Bestandteile mehr oder weniger stark weggeführt werden, im besonderen Maße Kalk und Natron, weniger Eisen und Kalium. MgO und P_2O_5 nehmen eher zu als ab. Aus dem Verhalten

Tabelle 17.
Wurmberg, Harz (2. Teil).

	1	5	6	7	8	9	11	10	12
O_2	70,85	1,090	1,068	0,994	0,957	0,957	0,991	0,673	1,034
O_2O_3	10,70	0,697	0,765	1,044	0,951	0,959	1,251	0,701	1,061
O_2O_3	2,97	1,123	1,144	1,060	1,028	0,808	0,960	0,525	0,582
O_2O_3	1,65	0,564	0,461	—	—	—	—	—	—
$\text{O}_2\text{O}_3\Sigma$	4,80	0,910	0,882	0,656	0,635	0,500	0,594	0,325	0,360
O_2O_3	0,71	1,620	1,971	1,225	1,776	0,887	0,169	0,874	0,155
O_2O_3	1,78	0,635	0,618	0,455	0,405	0,253	0,405	0,202	0,371
O_2O_3	3,37	0,440	0,439	0,335	0,477	0,445	0,920	0,175	0,765
O_2O_3	5,15	0,611	0,528	0,608	0,541	0,497	1,092	0,350	1,081
O_2O_3	8,52	0,544	0,493	0,500	0,516	0,476	1,024	0,280	0,955
O_2O_3	1,10	2,00	3,59	6,79	10,0	12,80	1,50	34,1	2,64
O_2O_3	0,26	(2,154)	(2,269)	(1,845)	(2,268)	(2,079)	(1,039)	(1,308)	(0,615)
O_2O_3	0,10	(1,1)	(1,4)	(1,4)	(1,4)	(1,7)	(0,50)	(1,6)	(1,0)
	99,64	99,75	100,17	99,97	100,26	101,11	99,31	98,96	99,52

der einzelnen Elemente könne man (S. 203) schließen, daß die Verwitterung des Granites vom Wurmberge in der Mitte stehe zwischen dem von H. Stremme als normal angegebenen Ablauf der Verwitterung saurer Eruptivgesteine und deren Kaolinisierung (s. vorl. Arbeit S. 197), offenbar mit unter dem Einfluß der aufbereitenden Wirkung der Humussubstanzen.

Milch und Alaschewski nennen die Arbeit von Blanck und Petersen „eine sehr interessante Abhandlung, die naturgemäß das Schwergewicht auf die Untersuchung zahlreicher aus dem Granit hervorgegangener Böden legt“.

Blanck und Rieser ziehen in einer Untersuchung über die Veränderung des Brockengranits durch Zersetzung unter Moorbedeckung (vgl. die in den Abb. 24, 25, 26 dargestellten Profile!) die Proben 9 bis 12 (wasserfrei berechnet) zum Vergleich heran. Sie kommen jetzt insofern zu einer etwas anderen Deutung des Verwitterungsablaufs beim Wurmberggranit, als sie meinen, daß die Analysen des Wurm-

bergprofils höchstens der *Tendenz* nach für eine Kaolinisierung des Granits durch Humussubstanzen (Moor) sprechen.

H. Harrassowitz will gefunden haben, daß „das Profil kaum nutzbringend zu verwerten“ ist. Es sei „ganz isoliert entnommen, offenbar ohne daß festgestellt wurde, ob es sich in gleicher Weise auch sonst findet. Nach der Beschreibung macht es den Eindruck, als ob oberflächlich eine schwache Podsolierung aufträte. Die Analysen zeigen aber nichts Rechtes davon. Nun ist, wie Blanck angibt, das Profil an dem Wurmberge genommen, der „verhältnismäßig stark nach dem Bodetal zu abfällt“ (S. 193). Das Profil wird danach kaum ein ruhig ausgereiftes Bodenprofil darstellen. Seine untersten vier Horizonte, die freilich humos sind, weisen sogar eine, wenn auch nur schwache Entkieselung gegenüber dem frischen Gestein auf.“

Ganz im Gegensatz dazu meint H. Niklas (1930b, S. 51), daß das Braunlager Profil, auf das übrigens auch Blanck selbst in der Übersicht über die „chemische Verwitterung“ im „Handbuch der Bodenlehre“ (1929) als einer der neueren Untersuchungen über Granitverwitterung verweist, „den Übergang vom Gestein zum Boden . . . wohl am besten“ wiedergibt.

Eine Klärung dieser widersprechenden Beurteilung der Arbeit Blancks und Petersens vermögen die R.-B. zu bringen, natürlich nur insoweit, als die analysierten Gesteine den an derartige Untersuchungen zu stellenden Anforderungen entsprechen. Offen muß die Frage bleiben, ob das Profil für den Wurmberg typisch ist oder — wie Harrassowitz glaubt — infolge der Entnahme an einem steilen Hang nicht „ruhig ausgereift“ ist.

In diesem Zusammenhang seien noch einige Bemerkungen zum frischen Gestein gemacht. Die Molekularwerte nach Niggli lauten: 355 *si*, 34½ *al*, 23 *fm*, 9½ *c*, 33 *alk*, 0,96 *ti*, 0,21 *p*; *k* = 0,50, *mg* = 0,23, *c/fm* = 0,41. Da $alk/(al-alk) = 19,2$, muß ein ganz saurer Feldspat vorliegen, wenn natürlich auch ein Teil des Kaliums im Biotit enthalten ist⁸⁹).

Übrigens kommt der ungewöhnlich hohe Wert $alk/(al-alk) = 19,2$ in den Magmentypen Niggli's in der pazifischen Reihe (R. Tröger 1935, S. 340), wo man den Granit zunächst suchen würde, überhaupt nicht vor. Es lassen sich nur gewisse Anklänge an den trondjemitischen Typus feststellen, doch ist im Granit vom Wurmberg *fm* auf Kosten von *al* wesentlich höher und *k* viel niedriger. Ebenso ist $alk/(al-alk)$ beim trontjemitischen Magma nur 5,0. Wesentlich größere Ähnlichkeiten bestehen mit dem syenitgranitischen Magma der mediterranen Reihe.

Versucht man die Analyse in das idealisierte Differentiationsdiagramm „Brocken“ E. Trögers (1929, S. 54) einzuordnen, so bereitet vor allem das unverhältnismäßig niedrige *al* Schwierigkeiten. Derartige *al*-Werte kommen sonst bei ungefähr 200 bis 250 *si* (Augit-, Hbl.-Granite) vor; freilich müßten dafür dann *fm* und *c* höher sein und die Alkalien (*alk*) mehr zurücktreten. Natürlich ist damit aber noch nicht gesagt, daß die Analyse einen Fehler enthält. Ebensogut kann es sich um eine bisher weiter nicht bekannt gewordene Nebentendenz handeln. (Vgl. auch E. Tröger 1930, S. 270, 273, 322 („mittelpazifisch“), 323.

Aus den Reihungsdiagrammen geht im Gegensatz zu der Meinung von Harrassowitz hervor, daß das Profil sehr wohl zu verwenden ist, wenn es auch dadurch an Wert eingebüßt hat, daß von den Stufen 5 bis 8 nur der Anteil unter 2 mm untersucht und von den beiden obersten Horizonten (9 + 11, 10 + 12) das Mengenverhältnis der Siebfraktionen nicht angegeben wurde. Für die noch kompakten Verwitterungsprodukte 2, 3 und 4 ergeben sich Einbußen an Kieselsäure gegenüber der Tonerde. (Zum Ablesen der Verluste ist für 2 Reihe 30 [Si — 8%], für 3 Reihe 34 [Si — 16%], für 4 Reihe 31 [Si — 18%] zu verwenden!) Sie ähneln sich weiterhin im Verhalten der Oxyde von Ca, Na, K. Ca weist immer die stärksten Verluste auf. K ist gegenüber Na immer angereichert und steht dabei ungefähr auf derselben Stufe wie Si. Mg nähert sich von 2 → 4 immer mehr dem Ca; noch ausgesprochener findet sich diese Tendenz bei den freilich sehr unsicheren Ti-Marken. Fe hat gegenüber Al, Si und K beachtlich abgenommen. Der Glühverlust verfolgt ungefähr dieselbe Tendenz wie Mg und Ti: die Marke steht zunächst in 2 rechts von Al, in 3 zwischen Si und Al, in 4 links von Si (gegenüber Al + 8%, — 11%, — 23%).

Auch die Siebfraktionen 5, 6 und 7, bei denen also nicht rein chemisch bedingte Veränderungen vorliegen, weisen gemeinsame Züge auf: Al hat bis auf 7 gegenüber Si verloren (5 [Reihe 5]: — 36%, 6 [Reihe 1]: — 28%, 7 [Reihe 5]: + 5%). In 8 stehen wie in 7 die Marken für Si und Al unmittelbar nebeneinander. Na hat die größten Verluste erlitten; K ist gegenüber Na schwach angereichert. Im Durchschnitt sind die Einbußen der Alkalien im Mittel etwas größer wie diejenigen des Kalziums. Die Verluste an Eisen steigen — verglichen mit Si — von 5 → 8 immer mehr an. Mg ist bis auf das in den Fraktionen besonders widerstandsfähig erscheinende Ti gegenüber allen Elementen angereichert worden. Bezogen auf Si verlagern sich die allerdings nicht gerade sicheren P-Marken von 5 → 8 immer weiter nach rechts. Hinsichtlich des Si/Al-Verhältnisses ist an die Erklärung Blancks zu erinnern, der die Anreicherung der Kieselsäure gegenüber der Tonerde bis zu einem gewissen Grade auf das Absieben zurückführt. Auch die Anreicherung des Ti dürfte darin begründet sein.

8 ähnelt in vieler Hinsicht der vorhergehenden Gruppe, nur weist hier das Kalzium so wie bei den Anfangsstadien 2, 3 und 4 die stärksten Verluste auf.

Während die R.-B. 5 bis 8 infolge des Fehlens der Analysen der Grobfraktionen naturgemäß mit einem hinsichtlich seiner Größe unbekannten Unsicherheitsfaktor behaftet sind, geben die R.-B. 9 bis 12 insofern besseren Aufschluß über den Verwitterungsablauf, als sich je 2 Diagramme immer ergänzen: 9 (fein) + 11 (grob) als 2. Schicht von oben, 10 (fein) + 12 (grob) als oberste humose Schicht. Wäre das Mengenverhältnis bei den Fraktionen bekannt, ließen sich auch die R.-B. für beide Horizonte selbst zeichnen²⁷⁾. So muß man sich damit be-

nügen, die Fußpunkte der Marken für ein und dasselbe Element in den entsprechenden R.-B. zu verbinden und zu versuchen, aus den Schnittpunkten dieser Verbindungsgeraden mit einer zu den beiden Grundlinien parallelen

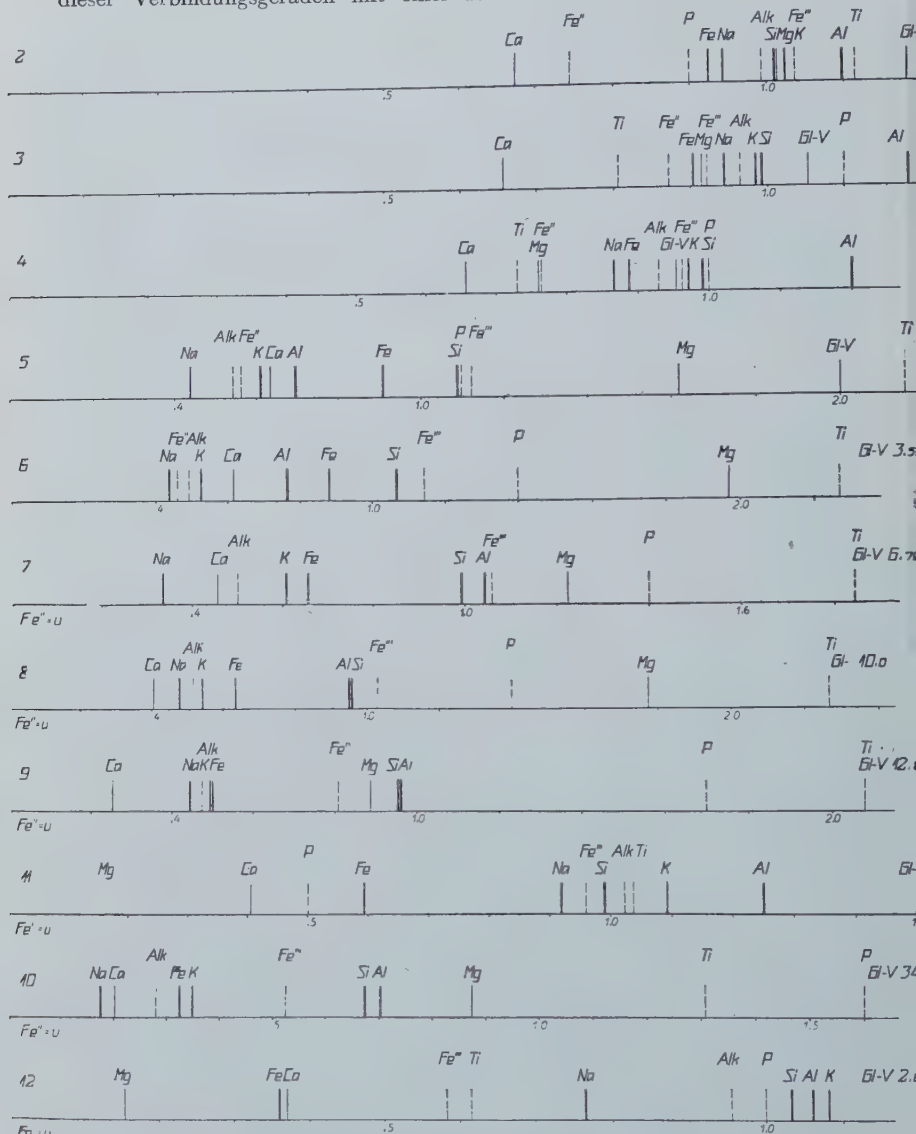


Abb. 22. Wurmberg.

dritten Grundlinie (deren Lage im Raum zwischen den beiden Diagrammen nur von dem Mengenverhältnis der Siebfractionen abhängt und hier infolgedessen unbestimmt ist) die Reihenfolge der Elemente zu ermitteln.

Teilt man z. B. den Raum zwischen 9 und 11 durch 2 Parallele in 3 gleiche Teile, so entspricht die obere einer Mischung grob/fein wie 1:2, die untere wie

2:1. Für das erste Mischungsverhältnis ergibt sich folgende „Verlustordnung“ (in Klammern hinter jedem Element der Verlust gegenüber der Tonerde) [Reihe 8/9]: Ca (— 71 %), Fe (— 50 %), Mg (— 46 %), Na (— 40 %), Alk (— 35 %), K (— 32 %), Si (— 9 %), Al (± 0 %), P (+ 13 %), Ti (+ 56 %), Gl.-V., für das zweite [Reihe 17]: Mg (— 71 %), Ca (— 68 %), Fe (— 51 %), P (— 31 %), Na (— 31 %), Alk (— 24 %), K (— 20 %), Si (— 16 %), Al (± 0 %), Ti (+ 11 %), Gl.-V. Wesentlichere Unterschiede bestehen hinsichtlich der Lage der Marken für Mg (— 46 %, — 71 %) und P (+ 13 %, — 31 %), während z. B. diejenigen für Ca (— 71 %, — 68 %), Fe (— 50 %, — 51 %), Na (— 40 %, — 31 %) und Si (— 9 %, — 16 %) z. T. recht gut übereinstimmen.

Im einzelnen geht aus den R.-B. der beiden obersten Horizonte folgendes hervor:

Auch in 9+11 hat Ca sehr starke, sofern die Feinfraktion überwiegen sollte, sogar die stärksten Einbußen erlitten. K ist gegenüber Na schwach angereichert worden, Al gegenüber Si. Fe hingegen hat beträchtliche Einbußen erlitten; es wird überhaupt nur noch vom Calcium und gegebenenfalls noch vom Magnesium übertroffen. Ähnliches gilt für Na. Ti ist gegenüber allen anderen Elementen angereichert worden.

Im großen und ganzen ähnelt 9 dem R.-B. 8, 11 in mancher Hinsicht 2. Dieses Ergebnis stimmt ja auch überein mit der Angabe von Blanck und Petersen, daß der grobe Anteil die weniger verwitterten Mineralien enthalte. Trotzdem muß man sich aber grundsätzlich hüten, aus einer Fraktion allein irgendwelche Schlüsse über den Verlauf der Verwitterung abzuleiten.

10+12 hat mit 9+11 manches Gemeinsame. Im Feinanteil 10 stehen Na und Ca ebenso wie bei 9 (und bei 7) am weitesten links, im Gegensatz dazu im Grobanteil 12 beide Elemente, besonders Na, in Übereinstimmung mit 11 weiter rechts. In beiden Böden ist K gegenüber Na angereichert worden, im Boden 10+12 freilich stärker als in 9+11. Dasselbe gilt für Mg, umgekehrt hat es in 12 (ähnlich wie in 11) die stärksten Verluste erlitten. Dieses unterschiedliche Verhalten beruht ganz offensichtlich auf der mechanischen Trennung, indem die Mg-Mineralien, die Glimmer, zum allergrößten Teil in die Feinfraktion eingingen. Die beiden Böden gleichen sich schließlich noch hinsichtlich der Verluste an Eisen gegenüber Si und Al, wie auch die Stellung des Ti in den vier Diagrammen etwa die gleiche ist.

Übrigens wirken sich bei diesen beiden Diagrammen Änderungen im (unbekannten) Mengenverhältnis der beiden Anteile noch wesentlich stärker aus als bei 9+11. Zieht man wieder die beiden Parallelen zu den Grundlinien so, daß der Raum zwischen diesen in drei gleiche Teile unterteilt wird, so ergibt sich für die obere, einem Mischungsverhältnis von grob:fein wie 1:2 entsprechend, folgende „Verlustordnung“ der Elemente (in Klammern sind wieder die Verlustprozente bei unverändertem Tonerdegehalte angegeben worden) [Reihe 8 des Deckblattes]: Ca (— 68 %), Fe (— 60 %), Na (— 62 %), Alk (— 36 %), Fe⁺⁺⁺ (35 %), Mg (— 29 %), K (— 25 %), Si (— 3 %), Al (± 0 %), Ti (+ 20 %),

P (+ 65 %), Gl.-V., und für die untere [Reihe 19]: Mg (— 66 %), Ca (— 66 %), Fe (— 64 %), Fe⁺⁺⁺ (— 42 %), Na (— 41 %), Alk (— 20 %), Ti (— 19 %), K (— 7 %), Si (— 3 %), Al (± 0 %), P (+ 16 %), Gl.-V. Größere Unterschiede, d. h. eben eine starke Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der Siebfractionen, ergeben sich für Mg (— 29 %, — 66 %), K (— 25 %, — 7 %), Ti (+ 20 %, — 19 %) und P (+ 65 %, + 16 %), besonders gute Übereinstimmung für Ca (— 68 %, — 66 %), Fe (— 60 %, — 64 %) und Si (— 3 %, — 3 %).

Zusammenfassend ist über das Wurmbergprofil folgendes zu sagen: In den Stadien 2 bis 4 übertreffen die Verluste an Kieselsäure diejenige an Tonerde. Bei einem bestimmten Grade der Zersetzung des Gesteins erfolgt möglicherweise eine Umkehr in diesem Verhältnis, wie man den Stufen 5 und 6 vielleicht entnehmen könnte. Da die R.-B. 5 bis 8 aber nur den Anteil unter 2 mm betreffen, sind Folgerungen daraus sehr unsicher. In den am weitesten fortgeschrittenen Stadien 8 bis 12 stehen die Marken für Si und Al ziemlich nahe beieinander, es ist höchstens eine schwache „Entkieselung“ eingetreten. Aus diesem Grunde ist auch zu vermuten, daß die „Enttonung“ in 5 und 6 entweder auf dem Sieben oder einer mechanischen Abfuhr tonerdereicher Teilchen beruht; gegebenenfalls auf beidem.

Wenn also Harrassowitz meint, daß mit diesem Profil „nichts Rechtes“ anzufangen sei, so ist dieses Urteil, soweit es das Profil an sich betrifft, unzutreffend. Da es offenbar auf Grund seiner „Verwitterungsziffern“ ausgesprochen wurde, stellt es dafür einen — wenn auch unbeabsichtigten — Beweis für die Unzulänglichkeit dieser „Ziffern“ dar.

Übrigens kann man auch bei anderen stark entwickelten Profilen feststellen, daß seine Zahlen ohne Gesetzmäßigkeit schwanken, und zwar einfach deshalb, weil man eben die Tonerde nicht immer als unverändert betrachten darf.

Granit. Schierke, 700 m Höhe, Harz.

Tab. 18a, Abb. 23.

Quellen:

- O. Hähnel 1908, S. 281.
- Derselbe 1909, S. 316. (Wörtlicher Abdruck von Hähnel, 1908.)
- O. H. Erdmannsdörffer 1906, S. 342.
- H. Rösler 1908a, S. 251.
- K. Endell 1909, S. 496.
- Derselbe 1911, S. 18.
- H. Niklas 1912a, S. 76.
- E. Blanck und J. Petersen 1924, S. 196.
- E. Blanck und A. Rieser 1926, S. 33.
- A. Johannsen 1932, S. 213.

Profil:

- 1: frisch, F: Brocken.
- 2: Ton, fast weiß, enthält reichlich unzersetzten Feldspat; F: Schierke, 1 m unter Humus. Gesammelt von J. Täuber.

Tabelle 18a.

Schierke, Harz.

	b	2	2/b		b
SiO ₂ . . .	73,31	80,2	1,094	si . . .	400
Al ₂ O ₃ . . .	13,56	15,7	1,158	ti . . .	0,01
Fe ₂ O ₃ . . .	1,08	0,7	0,648	p . . .	0,26
FeO . . .	1,58	—	kl.	al . . .	43 1/2
Fe ₂ O ₃ Σ . .	2,83	0,7	0,247	fm . . .	13 1/2
MgO . . .	0,23	0,26	(1,13)	c . . .	6 1/2
CaO . . .	1,17	0,92	0,786	alk . . .	36 1/2
Na ₂ O . . .	3,11	1,3	0,418	k . . .	0,55
K ₂ O . . .	5,81	0,8	0,137	mg . . .	0,14
Alk ₂ O . . .	8,92	2,1	0,234	c/fm . .	0,50
H ₂ O . . .	*)	.	.		
TiO ₂ . . .	Sp.	—	u.		
P ₂ O ₅ . . .	0,12	0,02**)	(0,166)		
SO ₃ . . .	*)	.	.		
	99,97	99,88	99,88		

*) Von O. Hähnel H₂O- und SO₃-frei berechnet. (Vgl. „b“ bei der Mittelbildung [M] aus a, b, c in Tab. 18b S. 154!)

**) Von K. Endell nachträglich bestimmt!

Analysen:

1: Labor. Preuß. Geol. L.-A. (Eyme?)

2: O. Hähnel; P₂O₅ neu bestimmt von K. Endell (1909). Hähnel hatte nur *Spuren* gefunden.

Hähnel geht in seiner Untersuchung (1908) zunächst auf den Unterschied zwischen der *normalen Verwitterung* und der *Kaolinisierung* der Halleschen Quarzporphyre ein. Um zu zeigen, daß die Zersetzung unter Moor mindestens die *Richtung auf Rohkaolin* einschlägt, analysierte er den aus dem Granit des Brockens hervorgegangenen Ton 2. Für die Zusammensetzung des frischen Granites zieht er eine 1906 von O. H. Erdmannsdörffer veröffentlichte Analyse heran; damit wird natürlich aus den schon genügend erörterten Gründen eine gewisse Unsicherheit in die Untersuchung hineingebracht.

Der Vergleich der beiden Analysen lehre, „daß der Granit bei seiner Zersetzung um 2,1% an Tonerde und um 7% an Kieselsäure reicher geworden ist. Der Gehalt an Alkalien hat sich von 8,9 auf 2,1% vermindert, und auch das Eisen hat sehr stark, um 2%, abgenommen. Die Zersetzung des Brockengranits ist also in ähnlicher Weise erfolgt, wie die Kaolinisierung.“

Rösler hingegen bestreitet (1908a) in polemischer Form, ohne allerdings speziell auf die Analysen Hähnels einzugehen, grundsätz-

lich die Möglichkeit der Kaolinbildung durch Einwirkung von Moorwasser, ebenso wie durch die „normale“ Verwitterung.

Endell führt die Analysen im Rahmen einer Untersuchung über „das Verhalten der Phosphorsäure bei der Kaolinisierung“ (1909) an. Er findet, daß „durch diese Analysen auch in chemischer Hinsicht erwiesen ist, daß die Phosphorsäure bei der Kaolinisierung abnimmt“.

1911 (S. 3) geht er auf das Profil nochmals ein: *Im Gegensatz zum Rohkaolin von Halle seien hier Kalk und Alkalien in schwächerem Maße herausgelöst worden. „Diese Verschiedenheit beruht einmal darauf, daß die Probe des Schierker Granites unter verhältnismäßig schwacher Torfbedeckung an dem Rande des Moores entnommen wurde“; wahrscheinlich liege „hier ein Anfangsstadium der rezenten Kaolinbildung vor“.*

Niklas (1912) kommt auf das Profil gelegentlich der Diskussion der Stremmeschen Ansicht von der Kaolinisierung saurer Gesteine durch überlagernde Moore bzw. durch die Kohlensäure aus den Moor-

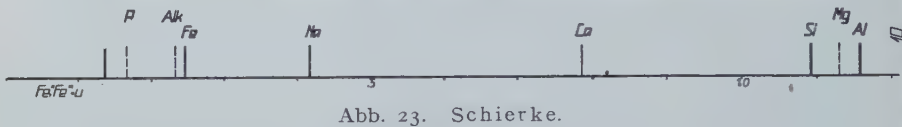


Abb. 23. Schierke.

wässern zu sprechen: „Die Stremmesche Ansicht wird auch noch durch die beiden von Hähnel angefertigten Analysen gestützt.“ (Nur die Analyse des Tones stammt von Hähnel!)

Nach Blanck und Petersen (1924) sprechen die „Befunde im allgemeinen für einen Kaolinisierungsvorgang“. Sie selbst fanden dann, daß auch die Verwitterung des Granites vom Wurmberge im Harz Anzeichen einer beginnenden Kaolinisierung aufweise. Auch in einer Untersuchung mit einem anderen Mitarbeiter (A. Rieser, 1926) deutet Blanck den Verwitterungsablauf beim Granit von Schierke mit Hähnel als eine „Richtung auf Rohkaolin“. Reiner Kaolin sei allerdings noch ärmer an Alkalien und Eisen. *Immerhin müsse man nach dieser Untersuchung „den Mooren eine kaolinisierende Wirkung zusprechen“.* Sie selbst kommen dann freilich auf Grund neuer Analysen (vgl. Abb. 25, 26) zur gegenteiligen Ansicht.

A. Johannsen rechnet Hähnel auf Grund dieser Untersuchung sonderbarerweise zu den Vertretern der Erklärung der Kaolinisierung durch Pneumatolyse zusammen mit H. Rösler, O. Stutzer, F. H. Butler, J. S. Flett, J. A. Howe, E. Weinschenk: „Hähnel said it is not due to weathering.“ Richtiger hätte er ihn neben die später genannten Vertreter der „Moorkaolinisierung“ E. Wüst, H. Stremme, Fr. Weiß, K. Endell u. a. stellen müssen.

Nach den Molekularzahlen Niggli gehört das frische Gestein etwa zum engadigranitischen Magmentypus ($\text{alk}/[\text{al}-\text{alk}] = 5,3$); nur *mg* ist etwas niedriger als bei Niggli (Tröger 1935, S. 340).

Die Reihungszahlen wurden aus den wasserfrei berechneten Analysen gewonnen, da mir die Arbeit Hähnels erst später im Original vorlag. Im Vergleich zur Tonerde haben alle Elemente Verluste erlitten: [Reihe 32] Si 6 %, Ca 32 %, Na 64 %, Fe 78 %, Alk 79 %, P 85 %, K 88 %. Wenn Al tatsächlich konstant geblieben wäre, müßte also im Verwitterungsprodukt neben dem Quarz auch noch der größte Teil der Kieselsäure aus den Silikaten enthalten sein. Bemerkenswert ist, daß nur $\frac{1}{3}$ des ursprünglich vorhandenen Kalziums, hingegen $\frac{2}{3}$ des Natriums und $\frac{7}{8}$ des Kaliums weggeführt wurden. Bei sehr vielen Verwitterungsprofilen ist die Reihenfolge dieser drei Elemente gerade die umgekehrte. Die Stellung des Mg hat sich kaum verändert.

Von einer Kaolinisierung kann somit keine Rede sein. Der wesentlichste Vorgang bei dieser Zersetzung ist die starke Einbuße an Eisen, eine für den Podsolprozeß ganz charakteristische Erscheinung.

Granit. Königsberg (Brocken), Harz.

Tab. 18b, Abb. 24.

Quellen:

- E. Blanck und A. Rieser 1926, S. 39f.
- C. W. C. Fuchs 1862, S. 773.
- O. H. Erdmannsdörffer 1906, S. 339.
- H. Rosenbusch und A. Osann 1923, S. 116 (Nr. 10, frisches Gestein b).
- E. Blanck und J. Petersen 1924, S. 199 (bei E. Blanck und A. Rieser 1926, S. 39 irrtümlich 1923 angegeben).
- A. Salminen 1935, S. 22.
- G. Großer 1936a, S. 57, 79 (Anm. 5).

Profil:

- a: frischer Granit vom Gipfel des Brockens.
- b: frischer Kerngranit, Steinbruch am Schneeloch, Nordrand des Brockens.
- c: frischer Granit aus dem Steinbruch am Wurmberg bei Braunlage (vgl. Tab. 16, 17).
- M: Mittel aus den Analysen a, b, c. [Unsicherheit in bezug auf Ti, P, S, Fe⁺⁺]
- i: etwas verwitterter Granit aus Moor, Bahneinschnitt am Königsberge (Brocken).

Analysen:

- a: C. W. C. Fuchs, 1862.
- b: Labor. Preuß. Geol. L.-A. (Eyme?).
- c: J. Petersen, 1923.
- i: A. Rieser.

Blanck und Rieser vergleichen mit dem Mittel von a und b den Mittelwert von fünf Analysen, die verschieden stark zersetzte Granite betreffen³⁸). Sie kommen zu dem Ergebnis, daß Al und Fe nahezu gleich bleiben, Si um ein geringes vermehrt worden sei, Ca durch Zufuhr gewonnen, Mg, Na und K durch Abfuhr verloren haben. „Als eigentliche

Tabelle 18b.
Brocken (Königsberg). Harz.

	a	b	c	M	I	I/a	I/b	I/c	I/M
SiO ₂ .	73,71	72,67	70,85	72,41	74,02	1,005	1,020	1,046	1,023
Al ₂ O ₃ .	13,46	13,44	11,70	12,87	13,32	0,990	0,992	1,139	1,036
Fe ₂ O ₃ .	2,20	1,06	2,97	2,08	0,12	.	0,113	0,040	0,058
FeO .	—	1,56	1,65	1,07 *)	2,06	.	1,32	1,25	1,923
Fe ₂ O ₃ Σ	2,20	2,79	4,80	3,26	2,41	1,096	0,865	0,502	0,740
MnO .	.	.	.	.	Sp.	u.	u.	u.	u.
MgO .	1,93	0,23	0,71	0,96	0,83	0,430	(3,61)	1,17	0,865
CaO .	1,15	1,15	1,78	1,36	1,68	1,46	1,46	0,944	1,235
Na ₂ O .	2,60	3,08	3,37	3,02	2,69	1,034	0,874	0,798	0,891
K ₂ O .	4,59	5,75	5,15	5,16	5,03	1,097	0,875	0,977	0,973
Alk ₂ O .	7,19	8,83	8,52	8,18	7,72	1,075	0,875	0,905	0,944
H ₂ O .	1,12	0,88	1,10	1,03	2,07 **)	—	—	—	—
TiO ₂ .	.	Sp.	0,26	0,09 *)	0,20	u.	sgt.	(0,770)	(2,22)
P ₂ O ₅ .	.	0,12	0,10	0,07 *)	Sp.	u.	skl.	skl.	skl.
SO ₃ .	.	0,26	.	0,09 *)	Sp.	u.	skl.	u.	skl.
	100,76	100,20	99,64	100,23	99,95 ***)				
si . . .	384	400	354	378					
ti . . .	.	0,01	0,96	0,34					
p . . .	.	0,26	0,21	0,16					
al . . .	41½	43½	34½	39½					
fm . .	23½	13½	23	20½					
c . . .	6½	6½	9½	7½					
alk . .	28½	26½	33	32½					
k . . .	0,54	0,55	0,50	0,53					
mg . .	0,64	0,14	0,23	0,37					
c/fm .	0,27	0,50	0,40	0,38					

*) Die hier angewandte Art der Mittelberechnung ist insofern anfechtbar, als „—“ ja meist nicht bedeutet „0,00 %“, sondern „nicht bestimmt“

**) Glühverlust, nicht in der Summe enthalten.

***) Offenbar schon glühverlustfrei auf 100,0 % umgerechnet.

Kaolinisierung kann aber diese Umwandlung wohl kaum aufgefaßt werden, denn in einem solchen Falle würde man mit einer Verminderung von SiO₂ und Eisen und einer Erhöhung von Al₂O₃ zu rechnen haben. Diese Mittelbildung aus Analysen von verschiedenen stark zersetzten Gesteinen ist natürlich sehr anfechtbar. Zunächst darf dabei der Wert für Fe_Σ nicht durch einfaches Addieren der FeO- und Fe₂O₃-Werte gebildet werden, vielmehr ist vorher Fe⁺⁺ in Fe⁺⁺⁺ oder Fe⁺⁺⁺ in Fe⁺⁺ umzurechnen. Der Fehler durch diese Unterlassung ist natürlich bei geringem Eisengehalt nicht groß. In unserem Falle ergibt sich bei Umrechnung des Fe⁺⁺ in Fe⁺⁺⁺ ein um 0,18 % höherer Wert als er in der betr. Untersuchung angegeben wird (für 2,62 % 2,80 %).

Bildet man den Mittelwert M , so erhält man infolge des außerordentlich niedrigen Tonerdegehaltes in c (Wurmberg) ein Gestein, wie es nur in mediterraner Versippung vorkommt (etwa rapakivitisch). Aus diesem Grunde haben ja auch Blanck und Rieser bei ihrer Mittelbildung c nicht berücksichtigt. (Die Analyse c „weiche doch schon etwas von der Zusammensetzung des Granits in der unmittelbaren Umgebung des Brockens ab“.)

Da von vornherein sicher ist, daß die R.-Z. sehr verschieden ausfallen müssen, d. h. nur wenig zuverlässig sein können, wenn ein verwittertes Gestein auf voneinander so abweichende „frische“ Gesteine bezogen wird, habe ich die R.-Z. nur für den Granit 1 berechnet.

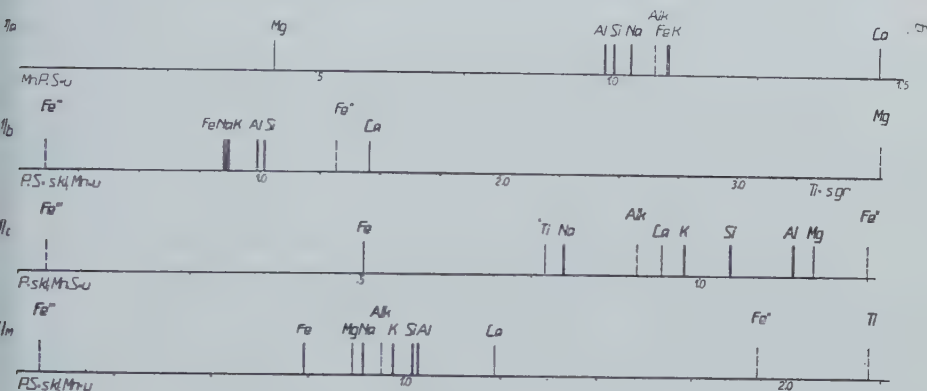


Abb. 24. Königsberg (Brocken).

Die drei Reihungsbilder $1/a$, $1/b$ und $1/c$ weichen außerordentlich stark voneinander ab. Nach $1/a$ und $1/b$ hat sich das Si/Al-Verhältnis kaum verändert, nach $1/c$ hat Si gegenüber Al 8% verloren. Mg hat nach $1/a$ sehr starke Verluste erlitten, nach $1/b$ ist es gerade umgekehrt sehr stark angereichert worden, auch nach $1/c$ erscheint es sehr widerstandsfähig. Die Alkalien sind in $1/a$ gegenüber Al und Si schwach angereichert worden, in $1/b$ und in $1/c$ haben sie umgekehrt gegenüber Al und Si schwache Verluste erlitten. In $1/a$ und $1/c$ ist K gegenüber Na deutlich angereichert worden, in $1/b$ hat sich hingegen beider Verhältnis nicht geändert. Das Eisen ist in $1/a$ gegenüber Al und Si angereichert worden, in $1/b$ hat es dieselben Einbußen erlitten wie die Alkalien und in $1/c$ im Vergleich zu Al etwa die Hälfte seines ursprünglichen Bestandes verloren. Ca ist nach $1/a$ gegenüber allen anderen Elementen stark angereichert worden, bis auf Mg auch in $1/b$, nach $1/c$ jedoch hat es noch stärkere Verluste als K erlitten.

Die Anreicherung in $1/a$ und $1/b$ drückt auch dem Diagramm $1/M$ hinsichtlich der Ca-Marke den Stempel auf. Die übrigen Elemente

haben gegenüber Si und Al, deren Marken dicht nebeneinander stehen, mehr oder weniger starke Verluste erlitten; am meisten in Mitleidenschaft gezogen wurde Fe, es hat nach $1/M$ etwa ein Drittel des ursprünglichen Bestandes verloren.

Die Verschiebungen in den Elementen sind nach diesen vier Diagrammen so grundlegend verschieden, daß weder die drei Einzeldiagramme noch dasjenige des Mittelwertes zur Beurteilung des tatsächlichen Verwitterungsverlaufes bei dem Gestein 1 herangezogen werden können. Sie illustrieren dafür aufs deutlichste, wie unbedingt notwendig es ist, sich vor Beginn derartiger Untersuchungen von der Identität von „Bezugsgestein“ und Verwitterungsprodukt vor der Zersetzung zu überzeugen.

Granit. Bahneinschnitt am Königsberge, Brocken, Harz.

Tab. 19, Abb. 25.

Quellen:

E. Blanck und A. Rieser 1926, S. 42.

H. Harrassowitz 1926a, S. 561.

A. Salminen 1935, S. 23.

G. Großer 1936a, S. 64 (Abb. 10), 65 (Tab. 2a), 66.

Profil:

3 K: angewitterter Kern eines Blockes unter Moor.

R: Rinde, gebleicht.

Analysen: A. Rieser.

Nach Blanck und Rieser (1926, S. 42) ist die Rinde durch einen Umwandlungsvorgang gebildet worden, *der noch viel weniger (als das schon S. 153 erwähnte Mittel aus 5 Analysen) für eine Kaolinisierung ins Feld geführt werden kann.* Vielmehr sei hier „sogar eine Verringerung an Al_2O_3 eingetreten, eine Vermehrung der Alkalien bei gleichbleibendem Gehalt an CaO und MgO zu beobachten (vgl. hingegen das Reihungsdiagramm, nach dem einerseits Ca gegenüber Si reichlich 15% verloren hat, Mg andererseits schwach angereichert worden ist) und eine Erhöhung des Eisengehaltes unter erheblicher Oxydation des Oxyduls zu Oxyd vonstatten gegangen“. Auch die Kieselsäure sei vermehrt worden.

In einem Nachtrag zum „Laterit“ schreibt H. Harrassowitz (1926a, S. 561), durch die Arbeit von Blanck und Rieser werde *die ausführlich besprochene Tatsache, daß durch Moor zwar eine Bleichung, aber keine Kaolinisierung stattfindet, . . . erneut bestätigt.* Mit Sicherheit ergebe sich, daß der Brockengranit „keineswegs durch Moor kaolinitisiert“ werde, sondern daß die von Harrassowitz mehrfach hervorgehobenen Kennzeichen der Podsolverwitterung, Zunahme von SiO_2 und Abnahme von Al_2O_3 , vorliegen“. „Im Verein mit der klaren

Tabelle 19.

Königsberg, Brocken, Gruhebeck, Harz.

	Königsberg 3		Brocken 6		Gruhebeck	
	Kern	Rinde/ Kern	Kern	Rinde/ Kern	fr.	R.-Z.
SiO ₂	73,47	1,033	73,93	1,013	72,21	0,999
Al ₂ O ₃	15,72	0,784	15,37	0,748	15,61	0,976
Fe ₂ O ₃	0,12	(8,75)	0,27	(7,26)	.	.
FeO	2,04	0,711	1,92	0,797	3,45	1,050
Fe ₂ O ₃ Σ	2,38	1,118	2,40	1,525	.	.
MnO	Sp.	u.	Sp.	u.	.	.
MgO	0,27	(1,073)	0,14	(6,28)	0,43	0,930
CaO	1,48	0,865	0,33	(4,58)	1,76	0,301
Na ₂ O	2,47	1,150	2,80	1,032	2,80	1,168
K ₂ O	4,18	1,131	4,97	0,930	4,14	0,735
Alk ₂ O	6,65	1,140	7,77	0,968	6,94	0,911
H ₂ O	1,28*)	—	1,21*)	—	0,84	2,14
TiO ₂	0,25	(0,800)	0,25	(1,00)	.	.
P ₂ O ₅	Sp.	u.	Sp.	u.	.	.
SO ₃	Sp.	u.	Sp.	u.	.	.
Σ	100,00**)	99,97**)	99,97**)	100,02**)	101,24	100,10
si	406		427		362	
ti	1,06		1,07		.	
p	0,01		0,01		.	
al	51		52		46	
fm	12		12		17½	
c	9		2		9½	
alk	28		34		27	
k	0,53		0,54		0,49	
mg	0,18		0,10		0,18	
c/fm	0,72		0,18		0,54	
alk/(al-alk) .	1,21		1,86		1,40	

*) Glühverlust! außerhalb der Analysensumme.

**) Offenbar schon glühverlustfrei auf 100,0% umgerechnet³⁹⁾.

und durchsichtigen Untersuchung von Tams, die Blanck leider unbekannt geblieben war“, sei die „Göttinger Arbeit ein weiterer Beweis dafür, daß die immer wieder erfolgte Gleichsetzung von Podsolbleichung und Kaolinitisierung in keiner Weise gerechtfertigt ist“.

A. Salminen hat augenscheinlich Blanck und Rieser mißverstanden (1935, S. 22): „On the basis of the analytic material Blanck und Rieser suggest that the influence of acid bog waters has no important effect on the chemical weathering.“ Denn in dieser eindeutigen Weise sprechen sich Blanck und Rieser an keiner Stelle aus; sie

betonen vielmehr nur, daß ihre Analysen keinen Beweis für eine Kaolinisierung durch Moor geliefert haben.

Die Molekularzahlen nach Niggli ergeben bereits für das frische Gestein einen *al*-Überschuß von 14 Einheiten. Da es sich offenbar um einen rein eruptiven Granit handelt, muß also bereits der Kern durch die Verwitterung sehr stark verändert worden sein.

Das Reihungsbild betrifft mithin die Weiterverwitterung eines selbst schon beträchtlich angegriffenen Granites. Ich habe bereits an anderer Stelle (1936a S. 80, 1936b S. 39) darauf hingewiesen, daß man sich bei der Beurteilung solcher R.-B. die Frage vorlegen muß, ob

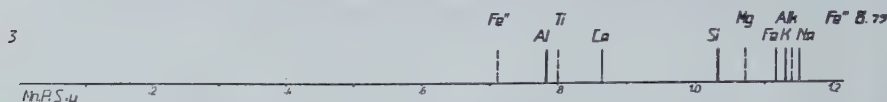


Abb. 25. Könisberg (Brocken).

etwa gelockertes Material aus der Rinde rein mechanisch weggespült sein kann. Al hat die stärksten Verluste von allen Elementen erlitten. Verglichen mit Si (Reihe 21/22 des Deckblattes!) ist es auf $\frac{3}{4}$ des ursprünglichen Bestandes zurückgegangen, Ca, das gewöhnlich weniger widerstandsfähig als Al ist, auf ungefähr $\frac{5}{8}$. Um etwa 10% angereichert sind Fe, K, Na.

Einen ähnlichen Verwitterungsablauf weisen die R.-B. 4 und 3 von *Lindenfels III*, b von *Moolbronn*, 4a vom *Hirzberg*, 5 und 6 vom *Wurmberg* auf.

Granit. Botanischer Garten, Brocken, Harz.

Tab. 19, Abb. 26.

Quellen:

E. Blanck und A. Rieser 1926, S. 42.

H. Harrassowitz 1926a, S. 561.

A. Salminen 1935, S. 22f.

G. Großer 1936a, S. 64 (Abb. 10), 65 (Tab. 2a), 66.

Profil:

6K: Kern, Feldspat schon völlig gebleicht, z. T. in weiße, erdige Masse umgewandelt.

6R: Rinde, dunkelbraunrot, einige Millimeter dick.

Analysen: A. Rieser.

Nach Blanck und Rieser (1926, S. 43) herrschen hier zwischen Kern und Rinde die gleichen Beziehungen wie beim Gestein 3 vom Bahneinschnitt am Königsberge (vgl. Abb. 25), „nur im Ausfall des Gehaltes an CaO , MgO und K_2O scheinen die Verhältnisse etwas anders zu liegen“.

Salminen findet (1935, S. 22) das starke Anwachsen des Kalkanteils in der Schale besonders bemerkenswert: „The granite weathered under atmosphere shows an exceptionel growth in the content of lime.“

Aus den Molekularzahlen Niggli's ergibt sich schon für das frische Gestein ein *al*-Überschuß von 16 Einheiten. Der Kern ist mithin ebensowenig frisch wie derjenige des Gesteines 3.

Das Reihungsbild betrifft daher nur die Weiterverwitterung eines selbst schon angegriffenen Granites. Ebenso wie bei 3 vom Bahneinschnitt am Königsberge hat auch hier Al die stärksten Verluste erlitten (gegenüber Si etwa 25%), Fe dagegen im Vergleich mit Si um ungefähr die Hälfte seines ursprünglichen Bestandes zugenommen. Noch stärker sind Ca und Mg angereichert worden; doch sind diese Zahlen nur wenig zuverlässig, da die betroffenen Elemente bereits im „frischen“ Gestein keine Rolle spielten. Auch hier ist ebenso wie bei Gestein 3 Na gegenüber K etwas angereichert worden.

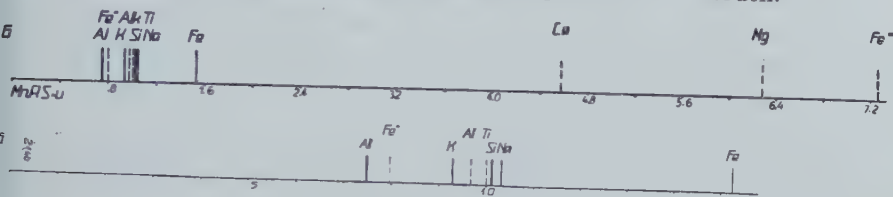


Abb. 26. Brocken, Botan. Garten.

Ähnlich entwickelte Diagramme finden sich beim *Wurmberg*-Profil in den mittleren Zersetzungsstadien.

Das R.-B. wurde mit zwei verschiedenen Maßstäben gezeichnet. Das oberste Diagramm der Abb. 26 vermittelt einen Gesamtüberblick über die eingetretenen Veränderungen; im untersten sind die höchst unsicheren R.-Z. der Oxyde von Ca, Mg und Fe⁺⁺⁺ nicht berücksichtigt worden. Betrachtet man schematisch Mg als das am stärksten angereicherte Oxyd als unverändert, müßten alle übrigen Oxyde (oberstes R.-B. Reihe 25 des Deckblattes) Verluste in Höhe von 75–88% erlitten haben, d. h. sich recht ähnlich verhalten haben. Richtet man den Blick vor allem auf die wesentlichen Oxyde (unterstes R.-B.), ergeben sich hingegen recht bedeutende Verschiebungen im Chemismus.

Granit. Gruhebeck, Seitental des Ilsetals, Harz.

Tab. 19, Abb. 27.

Quellen:

- C. W. C. Fuchs 1862, S. 775f., 783, 821f.
- G. Bischof 1866, S. 317.
- J. Roth 1893, S. 222 (Nr. 1, 1a).
- E. Blanck und J. Petersen 1926 S. 194ff.
- O. H. Erdmannsdörffer 1926.
- E. Blanck und A. Rieser 1926, S. 39f.
- E. Tröger 1929, S. 48, 52f.

Profil:

- 5: bunter Granit, „sehr frisch und unzersetzt“, wie keine andere Granit-varietät des Harzes (1862).
 6: derselbe, zersetzt, ein paar *hundert Schritt talaufwärts*, stark verwittert. Orthoklas größtenteils noch frisch, Oligoklas hingegen ganz gefärbt, weiß und nur noch von geringer Härte.

Analysen: C. W. C. Fuchs.

C. W. C. Fuchs glaubt, daß bei diesem Analysenpaar die sehr großen Schwierigkeiten, die sich nach seiner Ansicht gewöhnlich der Untersuchung der chemischen Verwitterung entgegenstellen, glücklich umgangen sind.

Er rechnet die Analysen auf wasserfreie Substanz um. Neben der Aufnahme von Wasser sei vor allen Dingen ein Verlust an Ca eingetreten, während der Mg-Gehalt sich gleichgeblieben sei. Die Alkalien haben insgesamt Verluste erlitten, wobei der Verlust an K gegenüber der „*verhältnismäßigen Zunahme*“ von Na bemerkenswert er-

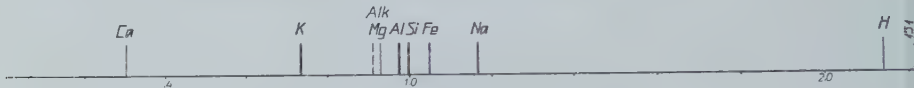


Abb. 27. Gruhebeck, Harz.

scheine. Die Tonerde sei *verhältnismäßig* gleich geblieben, die Kieselsäure habe eine bedeutende Zunahme erfahren. (Vgl. hingegen das R.-B.!)

G. Bischof (1866) führt die Analysen Fuchs' als typisches Beispiel für die Zersetzung eines Granites an. Er gibt sie in der H_2O -frei umgerechneten Form an, daneben den Wert für H_2O in der ursprünglichen Höhe:

„Aufnahme von Wasser ist also die erste eingetretene Veränderung. Die Kalkerde ist größtenteils fortgeführt und scheint teilweise als Kalkspat in Drusenräumen des Granits abgesetzt zu sein, worin er sich nicht selten findet.“ „Die Kieselsäure hat infolge der Fortführung der Basen relativ zugenommen. Die Alkalien haben in ihrer Summe einen Verlust erlitten: das Natron hat aber sogar zugenommen.“ „Das Zersetzungsmittel, das Chlornatrium, fehlt kaum in irgendeinem Wasser. Übrigens ist es sehr auffallend, daß bei der Zersetzung des genannten Granits das Natronsilikat der Zersetzung ganz entgangen ist, während in den meisten Fällen dieses Silikat in viel größerer Menge als das Kalisilikat zersetzt wird, ja manchmal ganz verschwindet.“

J. Roth (1893, S. 223) setzt „die Kieselsäure = 100“; es ergeben sich für die Tonerde und die Alkalien im frischen Gestein I und im Verwitterungsprodukt Ia folgende Zahlenwerte:

	I	Ia
Thonerde	21,62	20,86
Natron	3,88	4,56
Kali	5,72	3,25

E. Blanck und J. Petersen gehen auf die Erläuterungen des Analysenpaares durch Fuchs ausführlich ein. Die Untersuchung sei *besonders wertvoll*. Sie bemängeln nur, daß „*die rein äußerlich bemerkbaren Erscheinungen zu sehr in den Vordergrund des Geschehens gestellt werden*“, weshalb sich die Erklärungsweise der Verwitterung durch Fuchs *nicht ganz „mit den neuzeitlichen Ansichten über die Verwitterungserscheinungen der Silikatgesteine“ decke*.

Bei der Berechnung der Molekularzahlen nach Niggli ergibt sich für das frische Gestein 5 ein *al*-Überschuß von $9\frac{1}{2}$ Einheiten. Einen fast eben so hohen Überschuß weist der Granit von Groß-Frankental (E. Tröger 1929, S. 53: 464 *si*, 47 $\frac{1}{2}$ *al*, 12 $\frac{1}{2}$ *fm*, 3 *c*, 37 *alk*), der Biotitaplitgranit vom Hausmann (496 *si*, 49 *al*, 9 *fm*, 3 $\frac{1}{2}$ *c*, 38 $\frac{1}{2}$ *alk*) sowie manches andere saure Brockengestein auf (vgl. auch Y. Lele 1933, S. 17).

Im Reihungsdiagramm hat sich das Al/Si-Verhältnis kaum verändert. Diesen beiden Oxyden gegenüber [Reihe 2 des Deckblattes] hat Mg etwa 5 %, K etwa 25 %, Ca etwa 70 % der ursprünglich vorhandenen Menge verloren, während Fe (+ 5 %) und Na (+ 20 %) etwas angereichert wurden. Die Wasseraufnahme ist wie üblich bedeutend (etwa + 115 %).

Granit. Luisenburg, Fichtelgebirge.

Tab. 20, Abb. 28.

Quellen:

- A. Hilger und K. Lampert 1887, S. 165.
- E. Blanck und J. Petersen 1924, S. 186.
- E. Blanck 1929, S. 221.
- E. Tröger 1929, S. 51.
- H. Niklas 1930b, S. 53.

Profil:

I: wenig verwitterter Granit mit Spuren der begonnenen Zersetzung. Er läßt sich mit dem Hammer unschwer zertrümmern; im innersten Kern ist Eisenoxyd ausgeschieden. [„Ein Gemenge von Oligoklas $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, Glimmer $(\text{Me}'')_2\text{SiO}_4 + m(\text{Me}')_{11}\text{Si}_3\text{O}_{18}$, ($\text{Me}'' = 2 \text{ K}$, Mg, Ca, Fe; $\text{Me}' = \text{Al}'', \text{Fe}''$) und Quarz.“]

II: gelber Grus.

III: gelber Grus.

Analysen: A. Hilger und K. Lampert (?).

A. Hilger und K. Lampert (1887, S. 162) sind der Meinung, daß „*die Veränderungen, welche der Granit beim Verwitterungsprozeß erleidet, bereits hinlänglich bekannt sind*“, und sie weisen auf die zahlreichen Analysen hin, die über die verschiedenen Phasen der Granitverwitterung schon damals vorlagen.

„*Im allgemeinen besteht die Verwitterung des Granits bekanntlich in der Aufnahme von Wasser, Zunahme von Tonerde und der Abnahme des Kalkes, der Magnesia und speziell der Alkalien und schreitet auf diese Weise bis zur Bildung von Kaolin fort. Diese schematische Verwitterungsweise erleidet jedoch zahlreiche Modifikationen, so daß sich in Wirklichkeit die Verhältnisse oft weit komplizierter ge-*

stalten.“ „Durch komplizierte Vorgänge können sogar Verwitterungsprodukte entstehen, deren Zusammensetzung der gewöhnlichen gerade entgegengesetzt ist.“

Die drei von ihnen untersuchten Gesteine „dokumentieren sich schon äußerlich als Glieder der langen Zwischenreihe zwischen Granit und dessen letztem Verwitterungsprodukt, dem Kaolin“.

Betrachte man (S. 166) die erhaltenen Resultate, so erscheine im allgemeinen die Verwitterung des Granites der Luisenburg „als eine normale“. Der Granit hat „durch den Einfluß der CO_2 und des O im Verein mit Wasser die Oxyde von der Zusammensetzung Me_2O , darunter auch FeO , als $\text{Me}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ “ verloren, die Kieselsäure sei „im Hydratzustand abgeschieden“ worden und gehe „teilweise in Lösung“, die Sesquioxyde bleiben mit Kieselsäure zurück. „Es müssen also die Zwischenprodukte zwischen Kaolin und Granit sich an Sesquioxyden bereichern, während der Gehalt an Monoxyden abnimmt...“

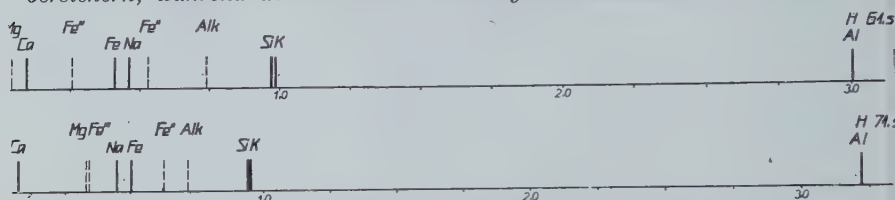


Abb. 28. Luisenburg.

Während im ersten Verwitterungsprodukt nur 5,8% Al_2O_3 vorhanden seien, steige der Tonerdegehalt bis zu 18,68%, umgekehrt nehmen die Monoxyde, namentlich FeO , CaO und Na_2O , ab. Am deutlichsten treten diese Verhältnisse hervor, wenn man die Sesquioxyde als Einheit nehme. Es ergebe sich dann in den drei Analysen folgendes (molekulare) Verhältnis zwischen Me_2O , Me_2O_3 und SiO_2 :

	Me_2O_3	MeO	SiO_2
I	1	4,3	14,0
II	1	0,77	6,29
III	1	0,72	5,62

Die Zahlen für SiO_2 sind identisch mit den Harrassowitzschen Quotienten k_i . Im übrigen wird die Tabelle aber nicht weiter diskutiert, sondern nur eine Reihe Analysen von Verwitterungsprodukten anderer Granite⁴⁰⁾, die II und III von der Luisenburg ähneln [Abo⁴¹⁾, Helsingfors, Wittichen⁴²⁾]; die ersten beiden nach Lemberg, die letztere nach Sandberger], angegeben. Diese Verwitterungsart treffe man nur bei natronreichen Gesteinen an.

E. Blanck und J. Petersen (1924, S. 186) geben zunächst die von Hilger und Lampert entwickelten Ansichten über die Verwitterung des Luisenburggranites. Es erscheine aber „nach den von

ihnen gemachten Angaben, besonders in bezug auf die Verhältnisse im Alkaligehalt, etwas zweifelhaft“, ob die drei untersuchten Zerfallsstadien tatsächlich Glieder der langen Zwischenreihe zwischen Granit und dessen letztem Verwitterungsprodukt, dem Kaolin, darstellen. Die Analysen selbst werden einer Kritik nicht unterzogen.

Aus den Molekularzahlen nach Niggli ergibt sich nun aber einwandfrei, daß die Analyse des frischen Gesteins entweder falsch ist, oder daß sie keinen Granit, ja überhaupt kein normales Eruptivgestein betreffen kann. Ein so hohes *alk* und *c* bei so niedrigem *fm* und so hohem *si* ist bei Eruptivgesteinen einfach gar nicht möglich. Bei diesen ist im allgemeinen $c < fm$; Ausnahmen finden sich nur bei relativ hohem *si* oder relativ hohem *al* (vgl. U. Grubenmann und P. Niggli 1924, S. 31). Selbst durch beginnende Verwitterung kann ein Granit keinesfalls so grundlegend verändert werden. Berechnet man aus der Analyse des „frischen“ Gesteins die Norm, so ergibt sich folgende Zusammensetzung:

qu	25 $\frac{1}{4}$	ac	11 $\frac{1}{4}$
or	31 $\frac{1}{2}$	wo	10
di	16 $\frac{1}{2}$	ns	6 $\frac{1}{4}$

Wenn es sich also wirklich um einen normalen Granit gehandelt hat, ist die Trennung der Sesquioxyde gänzlich mißlungen.

Übrigens geht bereits aus den beiden R.-B. hervor, daß bei dem Granit der Luisenburg „etwas nicht stimmt“; denn eine SiO_2 -Abfuhr von rund 70 % gegenüber der als unverändert angesehenen Tonerde ist bei einem Granit etwas höchst Auffälliges, und zwar nicht nur für Mitteleuropa, sondern überhaupt.

Der Granit von Demitz enthält nach einer Messung E. Trögers (1935, S. 47) bei einem Gesamtgehalte von 66 % SiO_2 26 % Quarz; 40 % der Kieselsäure entfallen also auf die Silikate. Werden diese Silikate bei der Verwitterung vollkommen zerstört und die freiwerdende SiO_2 vollkommen fortgeführt, blieben immer noch 39 $\frac{1}{2}$ % der SiO_2 in Gestalt des unter normalen Verhältnissen schwer angreifbaren Quarzes zurück. In dieser Weise etwa müßte der Granit der Luisenburg zersetzt worden sein, d. h. also unter Bedingungen, die nach unseren bisherigen Erfahrungen in Deutschland heute nirgends zu finden sind, ja die sogar nicht einmal bei der Entstehung der allerreinsten noch *in situ* lagernden Granitkaoline geherrscht haben können (vgl. die Abb. 36, 38, 45!); denn beim „Übergang“ von Orthoklas und Albit in Kaolin werden bestenfalls 67 % der Kieselsäure abgegeben, während bei der noch ungeklärten Zersetzung von Anorthit zu Kaolin theoretisch nicht ein einziges Si-Atom zu verschwinden braucht. Man muß schon die Lateritbildung heranziehen, um vergleichbare SiO_2 -Verluste zu erhalten; das ist aber ein Vorgang, der in Deutschland — jedenfalls soweit es sich um Granite handelt — an keinem Orte nachweisbar ist, erst recht nicht auf der der Abspülung besonders ausgesetzten Luisenburg bei Wunsiedel.

Rund 50 % Verlust an Kieselsäure weist das R.-B. „B“ des Granits von Gießhübl (siehe Abb. 36, S. 181!) auf, bei dem gleichzeitig Ca bis auf 15 %, K auf 3 % und Na 1 % des ursprünglichen Gehaltes weggeführt worden sind.

Aber auch aus anderen Ländern sind bisher nur wenige Profile mit noch weitergehender „Entkieselung“ bekannt geworden. G. P. Merrill hat 1895 eine

Tabelle 20.

Luisenburg, Fichtelgeb. — Hauzenberg, Passau.

	Luisenburg			Hauzenberg			
	I	II/I	III/I	I	2/I	3/I	4/I
SiO ₂ . . .	68,27	0,971	0,940	73,13	1,009	1,010	1,020
Al ₂ O ₃ . .	5,80	3,004	3,22	10,50	1,026	1,109	1,145
Fe ₂ O ₃ . .	3,90	0,256	0,341	3,16	1,006	1,190	1,013
FeO . . .	4,46	0,529	0,623	.	.	.	.
Fe ₂ O ₃ Σ	8,85	0,409	0,500	3,16	1,006	1,190	1,013
MgO . . .	0,21	kl.	(0,333)	1,12	0,731	0,884	0,715
CaO . . .	8,62	0,091	0,072	—	—	—	—
Na ₂ O . . .	4,70	0,460	0,442	1,80	0,511	0,183	0,256
K ₂ O . . .	5,32	0,984	0,952	9,04	0,942	0,782	0,545
Alk ₂ O . . .	10,02	0,739	0,714	10,84	0,870	0,682	0,495
H ₂ O . . .	0,08	(61,5)	(71,5)	—	—	—	—
H ₂ O— . . .	—	—	—	0,45	2,043	3,91	7,10
Σ	101,26	100,20	100,41	99,20	98,84	99,30	99,17
si	248			412			
al	12 1/2			35			
fm	25			23			
c	33 1/2			0 ?			
alk	29			42			
k	0,43			0,77			
mg	0,04			0,41			
c/fm . . .	1,33			0,00 ?			

Untersuchung über „Disintegration of the granitic rocks of the District of Columbia“ veröffentlicht, darin auch (S. 326) die Analyse einer Schlammfraktion⁴³⁾ („largest grains 0,1 mm in diameter), die 4 1/4 % eines Tones („soil“) ausmacht. Vergleicht man das betr. R.-B. — entgegen allen Voraussetzungen — mit demjenigen für den frischen Granit, so ergibt sich bei konstant angenommenem Tonerdegehalt eine Einbuße von 57 % SiO₂ (der Ton [soil] insgesamt hat nur 10 % verloren!), d. h. immer noch 13 % weniger als bei der Luisenburg, bei der es sich um Verwitterungsgrus handelt.

K. M. Grimme, analysierte ein bei Ettakot (Vorderindien) von Reuning gesammeltes Lateritprofil⁴⁴⁾.

Weder für die „Zersatzzone“, noch für die „Fleckenzone“ ergeben sich für SiO₂ Verluste über 50 % (gegenüber Al₂O₃ in der „Zersatzzone“ [B] + 11 % [I] und [C] — 24 %, in der „Fleckenzone“ [D] — 32 % und [E] — 45 %): nur für die „Eisenkruste“ F, einen typischen Zellenlaterit, erhält man rein rechnerisch eine Abfuhr von fast 90 % SiO₂ gegenüber Al₂O₃. Doch ist bei dieser „Kruste“ die gemachte Annahme, daß die Tonerde „konstant“ geblieben wäre, vollkommen sinnlos; im extremsten Falle sind ja alle Elemente zugeführt worden. In einem anderen vorderindischen Lateritprofile (Mangalore, H. Harrassowitz 1926a, S. 340) sind (wieder auf Al₂O₃ bezogen) aus einer „unter Struktur-erhaltung ganz kaolinisierten“ Zone (II/III) etwa 45 % SiO₂ weggeführt worden.

Für einen von E. Blanck und S. Passarge (1925, S. 75) untersuchten Granit (24) aus der Wüste Schellal in Ägypten ergeben sich (bei Vergleich mit

Granit 21) für den Anteil unter 2 mm Einbußen an Kieselsäure von reichlich 40 %, für den Grobanteil⁴⁵⁾ von etwa 35 %, meist aber wesentlich geringere Veruste.

So führt also auch die eingehende Betrachtung der beiden R.-B. in der Abb. 28 zu der Erkenntnis, daß die Analysen von Hilger und Lampert falsch sein müssen. Sollte nur die Trennung des Sesquioxids mißglückt sein, könnte man die R.-B. noch hinsichtlich der übrigen Elemente gelten lassen, obwohl sich natürlich das Fehlen der wichtigen Marken für Al und Fe unangenehm bemerkbar macht.

Bemerkenswert ist die Stellung des K unmittelbar neben Si, dem gegenüber Na etwa 50 % des ursprünglichen Gehaltes eingebüßt hat. Ca ist bis auf geringe Reste völlig verschwunden. Die Stellung der Mg-Marke ist unsicher; auf jeden Fall aber hat Mg größere Verluste als die Alkalien erlitten. Schließlich ist noch auf die sehr starke Wasseraufnahme hinzuweisen.

In beiden Diagrammen steht die Marke für Fe⁺⁺ rechts von derjenigen für Fe⁺⁺⁺. Dies ist wahrscheinlich auf die mißlungene Abtrennung der Tonerde vom Eisen zurückzuführen.

Granit. Hauzenberg („nicht fern vom großen Steinbruch“) bei Passau.

Tab. 20, Abb. 29.

Quellen:

- J. André 1866, S. 32 ff.
- F. Zirkel 1894, S. 31 f. (Nr. III, IV, V).
- R. Reinisch 1902, S. 26.
- E. Weinschenk 1902, S. 60.
- H. Rosenbusch 1910, S. 88.
- H. Ries 1911, S. 53.
- A. Johannsen 1932, S. 210, Tab. 105.

Profil:

- 1: frischer Granit, fein- bis mittelkörnig, grau, mit weißem Orthoklas und braunem bis schwarzem Glimmer, der mit weißem verwachsen ist. Spurenweise braune Flecken von Eisenoxydhydrat.
- 2: Unmittelbar über 1 liegender Granit, schon in Verwitterung begriffen, ziemlich stark braun gefärbt, aber noch mit der ursprünglichen Härte und Kohärenz.
- 3: Lockere grusartige Masse, aus 2 unmerklich hervorgehend, von derselben Farbe wie 2, jedoch so locker, daß man mit dem Spaten leicht Stücke herausstechen und aus der Masse die zersetzten Feldspatkristalle herauslesen kann.
- 4: Sandartige Masse über 3, die aber noch auf dem ersten Blick als konsistentes Gestein erscheint, von hellbrauner Farbe und von Glimmerblättchen von großer Menge durchsetzt, doch fehlt Biotit(?).

Analysen: J. André. Die Analysensummen weichen z. T. erheblich von 100,00 % ab (99,20, 98,84, 99,31, 99,17 %).

Die Differenz zwischen 100,00 % und der tatsächlich gefundenen Summe wird in einer besonderen Zeile „Verlust“ angeführt, so daß sich für alle Analysen genau die Summe 100,00 „ergibt“. In dieser auf den ersten Blick irreführenden

Form übernahm sie noch 1932 Johannsen, bei dem sich übrigens in Analyse 3 zwei Druckfehler eingeschlichen haben: für 0,33 % Na_2O steht fälschlich 0,43 % und für 1,76 % H_2O 1,86 (S. 210).

J. André charakterisiert den Verwitterungsablauf des Granits von Hauzenberg auf Grund eines Vergleichs der Bauschanalysen in folgender Weise: Das chemisch gebundene Wasser nimmt ständig zu; es liege eine *Art Hydratation* vor. Die relativen Mengen der Kieselsäure und Tonerde steigen in demselben Verhältnis, in welchem die anderen Bestandteile ausgewaschen werden, vor allem Kali, Natron und Magnesia, deren relative Mengen infolgedessen mit zunehmender Verwitterung zurückgehen.

Zirkel bringt 1894 drei der Analysen zusammen mit denjenigen des Granits von Wittichen im bad. Schwarzwald als zwei typische Beispiele für Granitverwitterung, obwohl bereits ihm wegen des

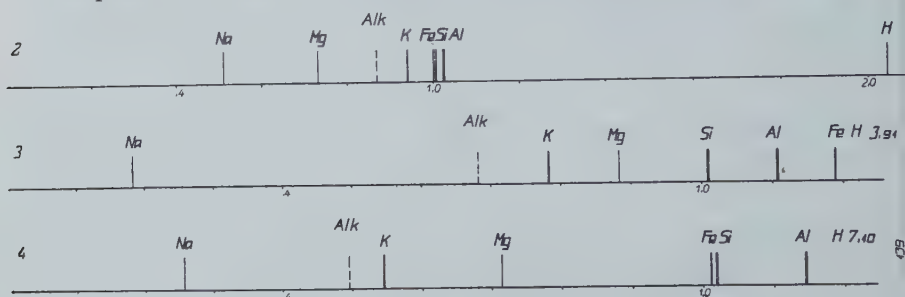


Abb. 29. Hauzenberg b. Passau.

„sonderbarerweise“ schon in frischem Gestein gänzlich fehlenden Kalkes leise Zweifel an der Richtigkeit der Analysen aufsteigen. Vergleichsweise verweist er noch auf die Analysen Lembergs (1876) über Granitverwitterung (Mittweida, Sa.), die sich von den Profilen *Hauzenberg* und *Wittichen* vor allem durch das Verhalten des Magnesiums unterscheiden. Während bei den Graniten aus der Umgebung von Mittweida MgO ansteige (z. B. in 13 [Mittweida, „Straße zum Bahnhof“, siehe die Ausführungen S. 173 zu diesem Profil!] von 0,55 auf 0,95 %, in 17 [„verlassener Bruch am Wege (von?) nach Mittweida] von 1,26 auf 1,69 %), habe bei *Wittichen* und *Hauzenberg* eine „Reduktion“ des Mg stattgefunden. H_2O „wachse“ zwar, doch habe bereits Delesse darauf hingewiesen, daß aus dem Wassergehalt allein nicht auf den Grad der Zersetzung geschlossen werden dürfe.

R. Reinisch bringt (1902) in der Untersuchung über „*Druckprodukte aus Lausitzer Biotitgranit und seinen Diabesgängen*“ eine Reihe von Granit-Verwitterungsprofilen, um mit deren Hilfe nachzuweisen, daß „bei reiner Katakklase der Gang der Umänderung nicht, wie man erwarten sollte, derjenige, welchen die Verwitterung in den meisten

Fällen einschlägt“, ist. Als (offenbar als typisch ausgewählte) Beispiele für den „normalen“ Ablauf führt er die Profile von *Wittichen, Hauzenberg, Mittweida* und *Waldheim* an, während die Verwitterung des Granits aus dem Distrikt Columbia⁴⁶⁾, bei der SiO_2 *abnehme, wohl als Ausnahme* gelten dürfe. Bei kataklastischer Umformung von Graniten, Quarzporphyren, Keratophyren und Diabasen sei dies hingegen *„feststehende Regel“*⁴⁷⁾.

H. Ries (1911) nennt André mit besonderer Bezugnahme auf die Untersuchungen über die Verwitterung des Hauzenberger Granites gemeinsam mit Delesse und Laube als Vertreter der heute *als falsch* erkannten Ansicht, daß nur ganz bestimmte Granite kaolinisiert werden könnten.

A. Johannsen (1932) gibt die vier Analysen ohne weitere Erläuterungen zusammen mit dem zu Unrecht auf E. Weinschenk zurückgeführten Granit-Verwitterungsprofil von Alt-Mittweida (siehe dieses S. 174) wieder. Während er bei den Lembergschen Analysen die Mg-Bestimmung anzweifelt⁴⁸⁾, findet sich keine ähnliche Äußerung hinsichtlich der Bestimmungen Andrés.

Nun ergeben sich aber für das frische Gestein folgende Niggli-Werte: 412 *si*, 35 *al*, 23 *fm*, 0 *c*, 42 *alk*; $k = 0,77$, $mg = 0,41$, $c/fm = 0,00$.

Da $alk = al + 7$, $c = 0$ und außerdem noch $k = 0,77$, kann es sich also — sofern das Gestein tatsächlich frisch war —, unmöglich um einen normalen Granit gehandelt haben. Unter den Niggli-schen Magmentypen ist kein auch nur entfernt ähnlicher zu finden. Das Gestein hingegen, das E. Weinschenk 1902 (wasserfrei umgerechnet) und H. Rosenbusch 1910 vom Hauzenberg wiedergibt, entspricht einem normalen sauren Granit. Für diesen lauten die Niggli-Werte: 413 *si*, 41 *al*, 18 *fm*, $5\frac{1}{2}$ *c*, $35\frac{1}{2}$ *alk*, 2,81 *ti*; $k = 0,66$, $mg = 0,01$, $c/fm = 0,32$.

Versucht man die Andrésche Analyse 1 auf den angegebenen Mineralbestand, Quarz, Biotit, Muskowit und Orthoklas umzurechnen, so scheitert dies. Abgesehen davon, daß Fe^{++} der Glimmer (im „normalen“ Granit 2—4 %) nicht bestimmt wurde, reicht auch die Summe von $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (molek.: 122,7) kaum aus, um die Alkalien (molek.: 125,2) zu binden. Da Biotit und Muskowit relativ noch mehr Tonerde als die Feldspäte enthalten, ist der Tonerdeunterschuß sogar noch etwas größer.

Es sind zwar Alkaligranite bekannt, bei denen die molekulare Menge der Tonerde hinter der molekularen Menge der Alkalien zurückbleibt, so daß Fe_2O_3 zur Sättigung der Alkalien herangezogen werden muß (z. B. H. Rosenbusch 1910, S. 87), nicht jedoch solche, bei denen auch Fe_2O_3 hierzu nicht ausreicht.

Auch André selbst erscheint der Tonerdegehalt sehr niedrig. Er verweist aber auf zwei Analysen anderer Granite, in denen ebenfalls nur gegen 10 % Al_2O_3

gefunden worden seien, und nimmt deshalb an, daß die Tonerde wenigstens z. T. durch Fe_2O_3 vertreten werde. Bei der Umrechnung der Analyse auf den megaskopisch festgestellten Mineralbestand — in einer Arbeit aus dem Jahre 1866 an sich zu begrüßen! — stützt er sich nur auf die Zahlenwerte für MgO und Al_2O_3 : Aus der Magnesia errechnet er $4\frac{1}{4}\%$ Biotit, aus den Alkalien 65% Feldspat; die übrig bleibende Kieselsäure ergibt den Quarz. Da ein Glimmer, wie er in Graniten gewöhnlich aufzutreten pflegt⁴⁹⁾, an $1,12\%$ MgO (wie André für 1 angibt) ungefähr $2,3\%$ Fe_2O_3 (alles Eisen in Fe^{+++} umgerechnet), $1,7\%$ Al_2O_3 und $1,1\%$ Al_2O_3 gebunden enthält, stehen bei der Berechnung des Feldspates $9,7\%$ Al_2O_3 $8,7\%$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,9\%$ Fe_2O_3 gegenüber. Feldspäte derartiger Zusammensetzung sind bisher nicht bekannt geworden⁵⁰⁾.

Da hier — im Gegensatz zu dem schon besprochenen Granit von der Luisenburg — nicht angegeben werden kann, welche Elemente unrichtig bestimmt wurden, sind die Analysen nicht einmal beschränkt zu gebrauchen. Das Profil ist daher vorderhand zu streichen; die Anfertigung neuer Analysen ist wünschenswert.

Die 3 R.-B. besitzen nur insofern einen gewissen Wert, als sie gestatten, die an die Analysen geknüpften Schlußfolgerungen Andrés nachzuprüfen. Sie lassen z. B. erkennen, daß Si und Al nicht ganz in demselben Verhältnis zugenommen haben, in dem die übrigen Bestandteile ausgewaschen wurden. Auch für K, Na und Mg, die von André in einen Topf geworfen werden, ergeben sich wesentliche Unterschiede.

Granit. Waldheim Sa. (Steinbruch an der Eisenbahn nach Mittweida).

Tab. 21, Abb. 30.

Quellen:

- J. Lemberg 1876, S. 597.
- E. Dathe 1879.
- J. Lehmann 1879.
- J. Roth 1893, S. 222 f. (Nr. IV, IVa).
- F. Zirkel 1894, S. 32.
- E. Danzig 1899, S. 19.
- E. Reinisch 1902, S. 26.
- E. Danzig 1905, S. 38.
- E. Blanck und J. Petersen 1924, S. 184 (Nr. 3, 3a).
- E. Tröger 1929, S. 47 f.
- E. Blanck 1929, S. 221.

Profil:

- 15: „unzersetzt“;
- 15a: „zersetzt zu einer braunen bröckeligen Masse“

Analysen: J. Lemberg.

Lemberg bringt diese Analysen, um das verschiedene Verhalten von K- und Na-Silikaten bei der Verwitterung zu veranschaulichen.

„Wie man sieht, wird das Natron durchweg früher ausgeschieden (d. h. weggeführt) als das Kali.“ „... wenn auch der innere Grund (dafür) nicht bekannt ist, das Kali wird durchweg hartnäckiger zurück-

behalten resp. leichter aufgenommen als Na und Ca, und finden wir dieselben Erscheinungen im Boden wieder.“

J. Roth (1893) bringt die beiden Analysen wasserfrei auf 100,00 % umgerechnet, gibt aber den ursprünglichen Wert von H_2O in Klammern an, in der Besprechung der Analysen außerdem die ursprüngliche Analysensumme, augenscheinlich zur Beurteilung der Zuverlässigkeit der Analysen. Er setzt $SiO_2 = 100,00$, und erhält dann für die Tonerde und die Alkalien folgende Zahlen:

	IV (15)	IVa (15a)
Al_2O_3 . .	20,60	14,26
Na_2O . . .	4,78	1,11
K_2O . . .	7,16	6,47

F. Zirkel weist in Band 2 des „Lehrbuchs der Gesteinskunde“ ganz allgemein auf die Lembergschen Analysen verwitterter Granite aus

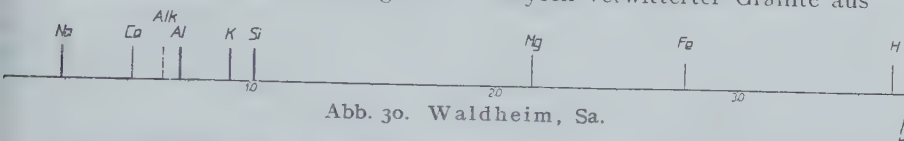


Abb. 30. Waldheim, Sa.

der Umgebung von Mittweida hin, und hebt nur noch die „Zunahme“ des Magnesiums im zersetzten Gestein hervor.

Für E. Reinisch sind diese Analysen kennzeichnend für den „normalen“ Ablauf der Granitverwitterung.

E. Blanck und J. Petersen geben sieben Lembergsche Granit-Verwitterungsprofile wieder und besprechen sie dann gemeinsam:

„Trotz verschiedener, teilweise sogar erheblicher Abweichung darf man aus diesen Zahlen wohl den Schluß ableiten, daß bei der Verwitterung des Granits der SiO_2 -Gehalt nur geringfügig verändert wird, und zwar zumeist im positiven Sinne. Sodann erfahren Fe_2O_3 , MgO und K_2O eine Vermehrung, die für Fe_2O_3 unter Umständen sehr beträchtlich sein kann. Al_2O_3 , CaO und Na_2O verringern sich fast stets, für Na_2O ist dies sogar unbedingt und in sehr erheblichem Umfange der Fall. In bezug auf K_2O liegen die Verhältnisse wohl derartig, daß man allgemein auf ein Gleichbleiben, jedoch mit der Tendenz nach einer Verminderung hin rechnen darf, diese aber unter Umständen sogar stark in Erscheinung zu treten vermag“ (S. 185).

Es ist selbstverständlich, daß die Arbeiten J. Lembergs auch im Abschnitt über „Chemische Verwitterung“ im Handbuch der Bodenlehre Blancks (E. Blanck, 1929) berücksichtigt werden.

Das so reiche analytische Material, das Lemberg beigebracht hat, ist bis heute nur z. T. ausgewertet worden.

Nach den Niggli-Zahlen ist in 15, dem „unzersetzten“ Gestein, $al-(c + alk) = 7\frac{1}{2}$. Möglicherweise ist daher bereits 15 nicht mehr ganz frisch. Da aber E. Tröger (1929, S. 47, Tab. 31a) diese Analyse für seine Untersuchung über „Chemismus und provinzielle Verhältnisse der variskischen Gesteine Mitteldeutschlands“ — wenn auch mit einem gewissen Vorbehalt — ebenfalls benutzt hat und ja auch in vielen anderen Granitanalysen ein ähnlich hoher $al-$

Tabelle 21.
Waldheim, Mittweida. Sachsen.

	Waldheim		Schönberg			Mittweida			
	15	15a	16	16a	16b	13	13a	13b	13c
SiO ₂ . . .	73,00	1,016	76,12	0,996	1,203	68,17	1,003	1,076	1,300
Al ₂ O ₃ . . .	15,04	0,713	13,42	0,866	0,316	16,34	0,900	0,644	0,341
Fe ₂ O ₃ . . .	1,74	2,78	1,28	1,228	0,336	2,32	1,19	1,331	0,288
MgO . . .	0,41	2,15	0,19	(2,84)	(0,0)	0,55	1,73	2,11	0,618
CaO . . .	0,73	0,520	0,34	0,676	0,294	0,89	0,670	0,595	0,224
NaO . . .	3,49	0,235	3,10	0,077	0,035	3,41	0,276	0,038	0,056
K ₂ O . . .	5,23	0,918	4,89	0,884	0,233	6,66	0,862	0,348	0,156
Alk ₂ O . . .	8,72	0,645	7,99	0,571	0,156	10,07	0,665	0,244	0,122
H ₂ O . . .	0,94	3,64	1,06	3,56	1,41	0,96	6,04	8,10	2,77
Σ . . .	100,58	100,00	100,40	98,17	99,16	99,30	99,94	98,96	99,50
si	400		486			330			
al	48½		50½			46½			
fm	10½		8			12½			
c	4½		2½			4½			
alk	36½		39			36½			
k	0,50		0,51			0,56			
mg	0,32		0,23			0,32			
c/fm	0,41		0,29			0,37			
alk/(al-alk)	3,12		3,44			3,66			

Überschuß vorhanden ist, habe ich sie mit einigen anderen ohne Bedenken verwandt; vgl. auch die Ausführungen S. 161 (Gruhebeck).

Nach dem Reihungsbild hat Al gegenüber Si ungefähr 30% eingebüßt.

Natürlich läßt sich auf Grund des Diagrammes allein nicht entscheiden, ob tatsächlich Aluminium weggeführt oder etwa Kieselsäure zugeführt wurde. Letzteres ist nicht ausgeschlossen, da Lemberg im Zusammenhang mit anderen Analysen von einer Verkieselung⁵¹⁾ des verwitterten Gesteins (nach der neueren Nomenklatur wohl als Einkieselung zu bezeichnen) spricht, bei der allerdings merkwürdigerweise gleichzeitig „*der meiste Ton . . . mechanisch durch Wasser fortgeführt*“ worden sein soll.

Mg und Fe sind gegenüber den übrigen Elementen stark angereichert worden (gegenüber Si um 110 bzw. 170% [Reihe 8 des Deckblattes]). Na hat stärkste Verluste erlitten. K erscheint gegenüber Na kräftig angereichert, ja es hat sogar gegenüber Al ganz ansehnlich gewonnen. Ca steht zwischen Na und Al. Die Wasseraufnahme ist recht beträchtlich (gegenüber Si mehr als 250%).

Granit. Schönberg bei Waldheim.

Tab. 21, Abb. 31.

Quellen:

- J. Lemberg 1876, S. 597.
 E. Dathe 1879.
 J. Lehmann 1879.
 J. Roth 1893, S. 222 f. (Nr. V, Va).
 F. Zirkel 1894, S. 32.
 E. Danzig 1899, S. 19.
 R. Reinisch 1902, S. 26.
 E. Danzig 1905, S. 38.
 E. Blanck und J. Petersen, 1924, S. 184 (Nr. 4, 4a).
 E. Tröger 1929, S. 47 f.
 E. Blanck 1929, S. 221.

Profil:

- 16: „unzersetzt“;
 16a: „zersetzt zu einer braunen, bröckligen, tonigen Masse“;
 16b: zersetzt, verkieselt, weiß, fest, dicht. Verkieselung längs einer Gesteinsspalte.

Analysen: J. Lemberg.

J. Lemberg (1876, S. 597) bemerkt zu diesem Profil: „Auch hier ist bei dem Verkieselungsprozeß der größte Teil der Tonerde fortgeführt worden.“ Diese Meinung beruht augenscheinlich nicht auf einer Beobachtung in der Natur, sondern ist eine Ausdeutung des Ergebnisses der Analysen. Denn an sich ist es natürlich bei einem Einkieselungsprozeß ohne weiteres möglich, daß die gesamte vorhandene Substanz erhalten bleibt.

J. Roth (1893, S. 222) bringt auch diese beiden Analysen nach Ausschaltung des Wassers auf 100,00% umgerechnet. Die ursprüngliche Zahl für H_2O wird beigelegt, die ursprüngliche Analysensumme bei der Fundortangabe genannt. Wenn $SiO_2 = 100,00\%$ gesetzt, ergeben sich für Tonerde und Alkalien folgende Werte:

	V (16)	Va (16a)
Al_2O . . .	17,63	15,30
Na_2O . . .	4,07	0,31
K_2O . . .	6,42	5,70

„Die Zahl der Kieselsäure ist im verwitterten Gestein gewachsen, ebenso die Zahl für Eisenoxyd und Magnesia, während sie für Kalk und Alkalien abnimmt, für Na stärker als für K.“

Wegen der Ausführungen von Zirkel, Reinisch, Blanck und Petersen zu diesem Profil siehe den Granit von Waldheim in Sa. (Steinbruch an der Eisenbahn nach Mittweida).

Aus den Nigglichschen Molekularzahlen ergibt sich ein Tonerdeüberschuß von 9 Einheiten. Vgl. auch hierzu die Anmerkungen beim Profil Waldheim.

Das Reihungsbild für 16a ähnelt hinsichtlich der Reihenfolge der Oxyde sehr demjenigen von *Waldheim*, nur die Marken für Fe und Mg sind vertauscht. Auch ist bei 16a Fe weniger stark angereichert. Für die absoluten Verluste freilich, bezogen auf Si [Reihe 8 des Deckblattes] ergeben sich z. T. größere Unterschiede.

16b ähnelt bis auf Si dem R.-B. 16a. Die Stellung der Si-Marke ist nach Lemberg auf Zufuhr von Si-Lösungen zurückzuführen. Gegenüber Al hat Si mehr als 250% des ursprünglichen Gehaltes zu-

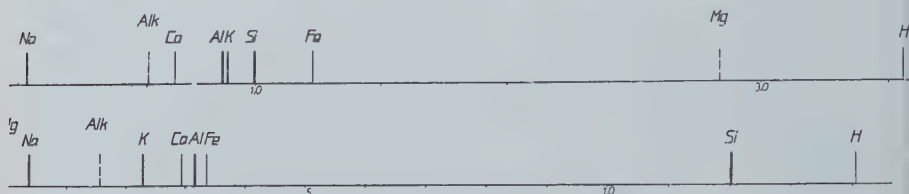


Abb. 31. Schönberg bei Waldheim, Sa.

genommen. Es ist möglich, daß es sich auch schon bei 16a um Einkieselungserscheinungen von geringerem Ausmaße handelt.

Im übrigen hat wiederum Na die stärksten Verluste erlitten und K gegenüber Na eine beträchtliche Anreicherung erfahren. Im Vergleich mit Al hat Ca geringe Einbußen erlitten, während Fe zugeführt worden sein müßte.

Granit. Mittweida in Sa. „Steinbruch an der Straße zum Bahnhof“.

Tab. 21, Abb. 32.

Quellen:

- J. Lemberg 1876, S. 596.
- J. Roth 1893, S. 222f. (Nr. II, IIa, IIb).
- F. Zirkel 1894, S. 32.
- R. Reinisch 1902, S. 26.
- E. Blanck und J. Petersen 1924, S. 184.
- E. Tröger 1929, S. 47.
- E. Blanck 1929, S. 221.

Profil: 13: unzersetzt;

13a: zu einem tonigen Grus zerfallen;

13b: tonig, etwas plastisch;

13c: zersetzt, verkieselt, „eine gelblich weiße, dicke, feste Masse“, die „stellenweise Partien von weniger veränderten, nicht verkieseltem Granit“ einschließt.

Analysen: J. Lemberg.

Auch hier ist nach Lemberg die „Verkieselung“ von einer Abfuhr der Tonerde begleitet⁵²⁾. Die Analysen sollen gemeinsam mit anderen (hier nur z. T. wiedergegebenen) vor allem das Verhalten der Alkalien bei der Verwitterung illustrieren. J. Roth bringt drei der

Analysen nach Umrechnung auf 100,00% ohne Berücksichtigung von H_2O (II, IIa, IIb). Der Wert für H_2O wird wieder in der ursprünglichen Höhe in Klammern beigefügt, dem Fundorte die ursprüngliche Analysensumme. Er setzt $SiO_2 = 100,00$ und erhält dann für die Tonerde und die Alkalien folgende Werte:

	II (13)	IIa	IIb
Al_2O_3 . . .	23,98	21,44	14,30
Na_2O . . .	5,01	1,37	0,17
K_2O . . .	9,77	8,40	3,17

„In IIb nehmen, verglichen mit IIa, die Zahlen für Kieselsäure, Eisenoxyd, Magnesia, Wasser zu, die für Tonerde und Alkali ab.“ (Weiterverwitterung!)

Blanck und Petersen bringen drei Analysen dieses Profils (Nr. 1, 1a, 1b). F. Zirkel führt die MgO-Werte zahlenmäßig an, im übrigen vergleiche die Ausführungen hierzu bei Profil *Waldheim* S. 169!

Nach den Niggli-Zahlen ist bereits im frischen Gestein ein *al*-Überschuß von $5\frac{1}{2}$ Einheiten vorhanden⁵³⁾. Die *si*-Zahl ist mit 330 beträchtlich niedriger als bei den frischen Gesteinen der Profile *Waldheim* und *Schönberg*.

Trotzdem ähneln alle drei R.-B. der Abb. 32 hinsichtlich der Reihenfolge stark denen dieser beiden Profile (Abb. 30, 31).

Al hat (rein rechnerisch) gegenüber Si Verluste erlitten, die — bezogen auf Si — von a bis c ansteigen (—10%, —40%, —73%).

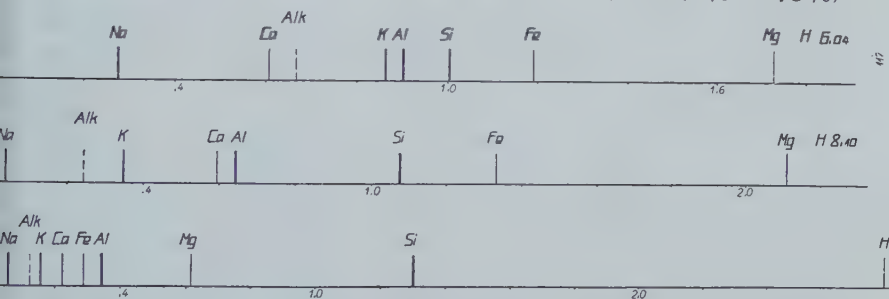


Abb. 32. Mittweida, Sa.

Am stärksten aber ist wieder das Natrium betroffen worden während K, vor allem in a, ziemlich widerstandsfähig erscheint. Die Marke für Ca steht bei a etwa in der Mitte zwischen Na und K, bei b in der Nähe von Al ziemlich weit rechts von K, bei c ebenfalls noch rechts von K, d. h. also, die Alkalien werden im Verlaufe der Verwitterung stärker „ausgelaugt“ als der Kalk. Mg ist nach allen drei Diagrammen sehr widerstandsfähig; in c wird es noch von der Kieselsäure übertroffen, doch ist diese ja wahrscheinlich zu einem erheblichen Teile zugeführt worden.

Granit. Steinbruch bei Alt-Mittweida, Sachsen.

Tab. 22, Abb. 33.

Quellen:

- J. Lemberg 1876, S. 596.
 J. Roth 1893, S. 222 (III, IIIa).
 F. Zirkel 1894.
 E. Weinschenk 1902, S. 68.
 R. Reinisch. 1902, S. 76.
 V. Pollack 1923, S. 106.
 E. Blanck und J. Petersen 1924, S. 184 (Nr. 2, 2a), 192.
 E. Tröger 1929, S. 47.
 E. Blanck 1929, S. 221.
 A. Johannsen 1932, S. 210.

Profil:

14: „unzersetzt“;

14a: „zersetzt, bröckelig, steinmarkähnlich gefärbt“.

Analysen: J. Lemberg. (Summe 99,29.)

J. Roth bringt die beiden Analysen nach Umrechnung auf 100,00% unter Ausschaltung des Wassers (III, IIIa). Der Wasser-



Abb. 33. Alt-Mittweida, Sa.

wert wird ebenso wie bei den übrigen Analysen Lembergs in der ursprünglichen Höhe am Ende der Tabelle in Klammer angeführt, die sehr niedrige Analysensumme bei der Angabe des Fundortes. Er setzt $\text{SiO}_2 = 100,00$ und erhält dann für die Tonerde und die Alkalien folgende Zahlen:

	III (14)	III a (14a)
Al_2O_3 . . .	19,57	19,28
Na_2O . . .	4,13	2,06
K_2O . . .	8,26	7,89

E. Weinschenk hat nun dieses Analysenpaar in der Rothschen Umrechnung ohne Angabe der Quelle oder des Analytikers in die „Grundzüge der Gesteinskunde“ übernommen, den Wert für H_2O so wie Roth in der ursprünglichen Höhe in Klammern beigelegt. Er führt die Analysen zum Beweis dafür an, „daß die Einwirkung der Atmosphärrilien nicht zur Bildung von Kaolin führt, welcher somit auch nicht als normaler Bestandteil der Tongesteine angesehen werden darf.“ Im übrigen „illustrieren die beiden Analysen . . . in durchaus typischer Weise den Gang der Verwitterung eines Granites“:

„Entziehung der zweiwertigen Metalle, vor allen des Kalkes, ferner . . . eine bedeutende Verminderung des Natrongehaltes, welchen eine sehr geringe Veränderung

Tabelle 22.

Altmittweida, Adolfshütte, Öhna. Sachsen.

	Altmittweida		Adolfshütte		Öhna	
	14	14a	I	2/I	II	Boden
SiO ₂	72,20	1,020	65,74	1,139	63,39	1,012
Al ₂ O ₃	14,14	1,004	15,10	1,370	18,25	} 0,693
Fe ₂ O ₃	2,15	0,577	.	.	5,94	
FeO	.	.	7,15	.	.	.
Fe ₂ O ₃ Σ	.	.	7,94	0,278	.	.
Mn ₂ O ₃	.	.	.	.	0,14	u. ⁸⁴⁾
MgO	0,22	(1,55)	0,69	0,725	1,88	0,819
CaO	0,67	0,537	2,95	0,373	4,27	0,356
Na ₂ O	2,98	0,510	3,65	u.	3,25	0,366
K ₂ O	5,97	0,975	3,14	u.	1,38	0,892
Alk ₂ O	8,95	0,818	6,79	1,03	4,63	0,523
H ₂ O ⁺	.	.	.	.	2,27	0,939
H ₂ O	0,96	2,97	0,54	**) .	.	u.
TiO ₂	.	.	0,90	u.	.	.
P ₂ O ₅	.	.	0,21*)	(0,572)	0,45	.
Σ	99,29	100,00	100,08*)	100,12*)	100,77	100,64
si	408		268		237	
ti	.		2,74		.	
p	.		[0,37]		0,72	
al	47		36		40	
fm	11		28½		28	
c	4		13		17	
alk	38		22½		15	
k	0,57		0,36		0,22	
mg	0,17		0,15		0,38	
c/fm	0,37		0,45		0,62	
alk/(al-alk) .	4,13		1,66		0,38	

*) P₂O₅ nachträglich von K. Endell bestimmt; die Summe wurde einfach um diesen Betrag vergrößert.

**) Offenbar schon glühverlustfrei umgerechnet.

des Gehaltes an Kieselsäure und Kalk gegenüber steht, während die Tonerde so gut wie ganz im Rückstande bleibt."

Die geringe Erhöhung des MgO-Gehaltes im Verwitterungsprodukt (0,22%, 0,35%) beruhe wahrscheinlich auf einem Analysenfehler.

V. Pollack (1923) gibt ebenfalls die beiden Analysen unter Bezugnahme auf E. Weinschenk als „typisch“ für den Verwitterungsvorgang bei *kristallinen Silikatgesteinen*, besonders des Granites, wieder. Er versieht, wie schon Weinschenk, die Angabe 0,35% MgO im Grus mit einem Fragezeichen.

Blanck und Petersen (1924) haben die Analysen — ohne sich der Identität offenbar bewußt zu sein — in beiderlei Gestalt über-

nommen, S. 184 in der ursprünglichen Fassung mit der Quellenangabe „J. Lemberg“, S. 192 in der Rothschen Umrechnung mit der Quellenangabe „E. Weinschenk“ und der wörtlichen Wiedergabe der Anmerkungen Weinschens dazu.

Auch A. Johannsen (1932) bringt die Analysen in der Rothschen Umrechnung ohne Angabe des Namens Lembergs oder Roths mit der Quellenangabe „Weinschenk“.

Nach den Molekularzahlen Niggli ist bereits im frischen Gestein ein Tonerde-Überschuß von 5 Einheiten vorhanden; auch die *k*-Zahl mit 0,57 ist bemerkenswert hoch.

Nach dem Reihungsbild hat sich das gegenseitige Verhältnis von Kalium, Aluminium und Kieselsäure kaum verändert. Dieser Gruppe gegenüber [Reihe 15 des Deckblattes] haben Na, Ca und Fe etwa 40—50 % ihres ursprünglichen Bestandes verloren. Mg ist nach der an sich sehr zweifelhaften Stellung der Marke beträchtlich angereichert worden, ebenso — wie in allen Profilen von *Mittweida-Waldheim* — K gegenüber Na.

Granit. Adolfshütte, n.-ö. Bautzen, Ob.-Lausitz.

Tab. 22, Abb. 34.

Quellen:

- K. Endell 1909, S. 495.
- Th. Scheerer 1866, S. 171 (Anal. A XI), 187 (Anm. 1).
- E. Weber 1891, S. 13.
- P. Busse 1894, S. 842.
- M. Sommer 1915, S. 18, 19 (Nr. 4), 23 (vgl. Nr. 5 n. ö. Bautzen), 40, 55, 65.
- E. Tröger 1929, S. 7.

Profil: 1: frisch, F: Niederhäßlich.

2: kaolinisiert, F: Adolfshütte.

Analysen:

- 1: Chelius 1866; P_2O_5 jedoch nachträglich 1909 von K. Endell am Granit von Camina nordw. Radibor, Lausitz.
- 2: Chem. Labor. f. Tonindustrie, H. Seger und E. Kramer, Berlin 1894, P_2O_5 ebenfalls 1909 von K. Endell.

E. Tröger (1929) hält alle Analysen von Th. Scheerer für unbrauchbar. Nach M. Sommer (1915) stellt aber gerade die von Endell vergleichsweise herangezogene Analyse eine der wenigen verwendbaren Analysen Scheerers dar.

Später (1909) hat K. Endell noch die Phosphorsäure bestimmt, für den frischen Granit noch nicht einmal an einem Gestein vom gleichen Fundort. Er schließt aus den Analysen auf eine „*bedeutende Abnahme des Phosphorsäuregehaltes*⁵⁵⁾ *bei der Kaolinisierung im Gegensatz zur normalen Verwitterung*“.

Nach den Niggli-Zahlen steht das frische Gestein zwischen dem granodioritischen und dem normalgranitischen Magmentypus. Bemerkenswert ist die hohe *ti*-Zahl von 2,74.

Im Reihungsbild erscheint Al als der widerstandsfähigste Bestandteil. Diesem gegenüber [Reihe 34 des Deckblattes] haben ver-



Abb. 34. Adolphshütte, Oberlausitz.

loren Si 15 %, Mg 50 %, P 60 %, Ca 75 %, Fe 80 %, Alk 95 %. Die „Entkieselung“ ist also nicht erheblich, beträgt aber immerhin etwa $\frac{1}{4}$ der bei völliger Erhaltung des Quarzes überhaupt „auslaugbaren“ Kieselsäure⁵⁶⁾.

Granit. Öhna bei Bautzen, Abgott Flins, Spreeufer.

Tab. 22, Abb. 35.

Quellen:

J. Hazard 1880, S. 233 ff.

H. Niklas 1912a, S. 42.

E. Blanck und J. Petersen 1924, S. 187.

H. Niklas 1930, a S. 53.

Profil: Gesammelt Ostern 1878.

IIA: frisch;

IIB: Boden.

Analysen: J. Hazard (IIA ist das Mittel aus zwei z. T. sehr schlecht übereinstimmenden Analysen).

J. Hazard schließt aus den Analysen (S. 235), die Kieselsäure habe „zugenommen“, der Gehalt an Monoxyden umgekehrt ziemlich gleichmäßig „abgenommen“ (S. 245), Eisenoxydul und Manganoxydul seien in das Oxyd übergegangen (dabei wird in den Analysen FeO überhaupt nicht und MnO nicht im Verwitterungsprodukt angegeben):

„Die Kohlensäure hat die Monoxyde Kali, Natron, Kalk, Talkerde mit geringen, nicht in Betracht kommenden Mengen Eisenoxydul und Manganoxydul ausgezogen, während die Kieselsäure im Rest stark zugenommen hat. — Die Sesquioxyde des Bodens zeigen eine merkwürdige Abnahme im Vergleich mit den Gehalten des Gesteins an Eisenoxyd und Thonerde. Soll man annehmen, daß dieselben ebenso wie die Monoxyde von kohlensaurem Wasser aufgelöst und fortgeführt worden sind? Das erscheint von vornherein unwahrscheinlich. Oder liegt der Grund dieser Depression der Sesquioxyde des Bodens in einer relativen Vermehrung der Kieselsäure, welche sich allerdings schon bis zu einem gewissen Grade in den analytischen Daten ausspricht?“

Um diese Frage zu beantworten, führt Hazard im Anschluß an die Bauschanalysen außerordentlich umständliche und undurchsichtige Berechnungen durch. Er gelangt schließlich zu der Ansicht (S. 248), daß „ein Zuwachs an Quarz + Kieselsäure oder einem von beiden die Depression der Sesquioxyde in der Erde bedingt habe“. Nach weiteren Auseinandersetzungen darüber, wie diese zunächst ja nur rein rechnerisch ermittelte Si-Zufuhr in der Natur vor sich gegangen

sein könnte, kommt er endlich zu der von vornherein nächstliegenden Erklärung, daß „*der Regen die zersetzten Sesquioxysilikate und Monoxysilikate aus den oberen Erdschichten ausgewaschen hat, worauf der hier übrig gelassene Quarzsand auf den unteren Erdschichten liegen blieb und ... durch den Schlag niederfallender Regentropfen und vollständiger durch die Bearbeitung des Feldes mit Ackerwerkzeugen mit diesen unteren Schichten vermischt wurde*“. Er erinnert daran, daß bei starkem Regen *aus jeder Rille einer Ackererde* trübes Wasser abfließt, das die ausgewaschenen Teilchen fortführe.

Diese Betonung der Überlagerung der chemischen Veränderungen bei der Verwitterung der Gesteine durch rein mechanische Vorgänge ist sehr wichtig. Obwohl später auch in bodenkundlichen Lehrbüchern, wie z. B. bei E. Ramann, auf diese Tatsache nachdrücklichst hingewiesen wird, ist sie dennoch in vielen Untersuchungen über die



Abb. 35. Öhna b. Bautzen.

chemische Verwitterung, besonders im Zusammenhang mit der Bodenbildung, nicht berücksichtigt worden.

H. Niklas gibt (1912a) nur die Schlußfolgerungen Hazards kurz wieder. Blanck und Petersen weisen (1924) auf die Unvollständigkeit der Analysen hin: Hazard entnehme „*seinen Befunden, daß mit relativer Anreicherung (!) an SiO_2 eine Abfuhr von Sesquioxiden und namentlich Monoxiden verbunden*“ sei.

Aus den Niggli-Zahlen ergibt sich für das „frische“ Gestein ein *al*-Überschuß von 8 Einheiten. War das Gestein wirklich frisch, könnte es sich unter Umständen um ein Aufschmelzungsprodukt handeln; denn auch die *k*-Zahl ist mit 0,22 für einen normalen Lausitzer Granit bei 237 *si* viel zu niedrig.

Für die Beurteilung des Reihungsbildes ist von Nachteil, daß im Verwitterungsprodukt Eisen und Aluminium nicht getrennt wurden. Infolgedessen konnte nur der Mittelwert für beide Oxyde dargestellt werden. Dieser Mittelwert hat gegenüber der am widerstandsfähigsten erscheinenden Kieselsäure [Reihe 24/25 des Deckblattes] etwa 30% verloren. Geringere Verluste haben Mg, K und bemerkenswerterweise auch H^+ erlitten, wohingegen Ca und Na bis auf $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Bestandes zurückgegangen sind. K ist gegenüber Na stark angereichert worden.

Die Stellung der Si- und Al-Marke zueinander erinnert an die Profile von *Mittweida* und *Waldheim*. Vielleicht sind auch dort feinste Tonteilchen ausgeschlämmt bzw. ausgeblasen worden. J. Lemberg vermutete dies ja auch selbst schon.

Biotitgranit. Gießhübl, Nordböhmen.

Tab. 23, Abb. 36.

Quellen:

- C. Gagel und H. Stremme 1909, S. 430, 432, 467.
- G. Bischof 1863, S. 699, 672.
- G. Laube 1898, S. 28f.
- H. Stremme 1910, S. 90.
- J. M. v. Bemmelen 1910, S. 347f.
- H. Ries 1911, S. 67f.
- H. Stremme 1911, S. 331.
- Derselbe 1912, S. 118f.
- H. Niklas 1912a, S. 83f.
- M. Lazarewic 1913, S. 353.
- C. Doelter 1914, S. 75.
- B. Aarnio 1911, S. 329 (vgl. H. Stremme 1917a, S. 75).
- H. Stremme 1917a, S. 75.
- J. Stoklasa 1922, S. 40.
- H. Rosenbusch, A. Osann 1923, S. 118 (Nr. 4 = A, 4a = D).
- H. Harrassowitz 1926a, S. 259, 283.
- E. Tröger 1929, S. 84.
- H. Niklas 1930a, S. 53.
- H. Harrassowitz 1930b, S. 290.
- A. Johannsen 1932, S. 213.
- A. Vasel 1936b, S. 310, 313.

Profil: Gesammelt von C. Gagel, Sommer 1908; **A** und **B** auf Veranlassung Stremmes von H. E. v. Mattoni.

a: frisch, östl. Egerufer, 200 m von der Elisabethquelle entfernt, grobkörnig, Feldspäte z. T. schon getrübt, nur wenig Biotit vorhanden.

A: kaolinisiert, schneeweiß, mit ursprünglicher Struktur, grobkörnig, mürbe, bröckelig, abfärbend, aus 50 m Tiefe.

B: wie **A**, jedoch feinerkörnig (Aplit?) Struktur ebenfalls noch völlig erhalten, mürbe, bröcklig, abfärbend, mit hellgrünen Häutchen auf den Klüftflächen, ebenfalls aus 50 m Tiefe.

D: kaolinisiert, intensiv rot gefärbt, grobkörnig, Struktur im großen und ganzen erhalten, von der Halde bei den Aufschlußarbeiten.

Kein Profil im engeren Sinne!

Analysen: Eyme und Gans im Labor. Preuß. Geolog. L.-A.

Schon G. C. Laube (1898) u. a. hatten die Kaolinisierung der Granite von Gießhübl auf die Einwirkung der Kohlensäure der dort an verschiedenen Stellen zutage tretenden Mineralquellen auf die Feldspäte und Glimmer zurückgeführt.

Sowohl C. Gagel als auch H. Stremme kommen auf Grund der neu angefertigten Analysen zur gleichen Ansicht. Am wenigsten fortgeschritten sei der Prozeß in **A**, am weitesten in **B**.

Der Alkaligehalt sei dabei auf $\frac{1}{15}$, der Na-Gehalt allein sogar auf $\frac{1}{30}$ des ursprünglichen zurückgegangen. Mg und Ca haben ebenfalls stark abgenommen, z. T. bis zur Hälfte. Der Fe-Gehalt habe in **D**

merklich, in **B** um $\frac{8}{9}$ des ursprünglichen Gehaltes „abgenommen“. Die „Zunahme“ in **A** wird im Verein mit dem hohen CO_2 -Gehalt auf die Bildung von Eisenspat zurückgeführt, der nach Rösler eine häufig zu beobachtende Neubildung in Rohkaolinen ist: SiO_2 sei in **B** um etwa 2%, in **D** „etwas“ zurückgegangen und andererseits in **A** um über 2% erhöht worden. Al_2O_3 ist in **A** um 27,5%, in **D** um 55,3% und in **B** um 82,6% der ursprünglichen Menge erhöht. Ebenso hat der Wassergehalt stark zugenommen.

Es handele sich also um eine typische Kaolinbildung, die nur noch nicht ganz zu Ende geführt worden sei.

J. van Bemmelen (1910) hält es nicht für erwiesen, daß der Säuerling die Kaolinisierung bewirkt habe; es sei nicht unmöglich, daß der Granit vor Durchbruch der Quelle durch einen anderen Vorgang umgewandelt worden ist.

Ähnliche Zweifel äußern später auch J. Stoklosa (1922), der es für möglich hält, daß es sich bei dem kaolinisierten Granit um den Rest einer früher geschlossen vorhandenen Decke handele, besonders da in der unmittelbaren Nachbarschaft tertiäre Ablagerungen vorkommen, H. Harrassowitz (1926), nach dem die Quellen vielleicht in einer „außergewöhnlich tiefen Verwitterungstasche“, die den Wasseraustritt erleichtern müsse, entspringen, H. Niklas (1912a, 1930), der „zeigt“, „daß Kohlensäure allein kein kaolinisierendes Agens sein kann“ (1912a, S. 83), und A. Osann (1923).

Fast jeder Forscher, der sich nach 1910 mit Kaolinbildung beschäftigte, hat zu dem Gießhübler Profil Stellung genommen. Die Quellenzusammenstellung S. 179 ist sicherlich unvollständig.

Verständlicherweise hat sich H. Stremme selbst noch häufig damit befaßt: in der Untersuchung über „*Feldspatreststone und Allophan-tone* [1910, S. 90⁵⁷]), in der kleinen übersichtlichen Darstellung der „*Verwitterung der Silikatgesteine*“ (1911), in der er sich mit dem oben angeführten Einwand van Bemmelen auseinandersetzt, in der größeren Zusammenfassung über „*die Chemie des Kaolins*“, in der er nochmals — etwas vorsichtiger — darauf hinweist, daß „kaum anzunehmen“ sei, „daß vor dem Durchtritt des Sauerbrunnens durch den Granit dieser kaolinisiert war“, in dem Abschnitt „*Wasserhaltige Aluminiumsilikate*“ (1917a) in Band II, 2 des „Handbuchs der Mineralchemie“ von C. Doelter. In der letztgenannten Arbeit hat er die angeführten Bauschanalysen (**a**, **B**) auch noch auf der Basis $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,00$ molekular umgerechnet⁵⁸), also eine Umrechnung durchgeführt⁵⁹), bei der die „Verwitterungsziffern“ von H. Harrassowitz als Spezialfälle auftreten: *ki* entspricht der SiO_2 -Zahl unmittelbar, *ba* der Summe für $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$. Hervorzuheben ist, daß Stremme bei dieser Umrechnung auch H_2O mit berücksichtigt hat, während sonst⁶⁰) bei

der Umrechnung auf „glühverlustfreie Substanz“ der Wert für H_2O meist ganz unnötig unterdrückt bzw. in der natürlich gar nicht mehr vergleichbaren ursprünglichen Höhe der Bauschanalyse angegeben wird.

A. Osann (1923) hat die Analysen a und B als „ein Beispiel komplizierter Verwitterung“ mit in die 4. Auflage von H. Rosenbusch, „Elemente der Gesteinslehre“ aufgenommen. Er verweist besonders auf die fast vollständige Abfuhr des Kalis.

H. Harrassowitz (1926, S. 259) bringt in einer Tabelle „Bezeichnende Siallit(Kaolinit)-Verwitterung verschiedener Gesteine“ unter IV die Analyse des frischen und des zersetzten Gesteines B⁶¹), in einer ähnlichen Zusammenstellung in dem Abschnitt „Fossile Verwitterungsdecken“ in Band IV des Handbuchs der Bodenlehre von E. Blanck (1930a) die H_2O -frei berechnete Analyse des Zersatzes „B“ ($ki = 4,41$)⁶²), daneben Salzsäure- und Schwefelsäureauszug.

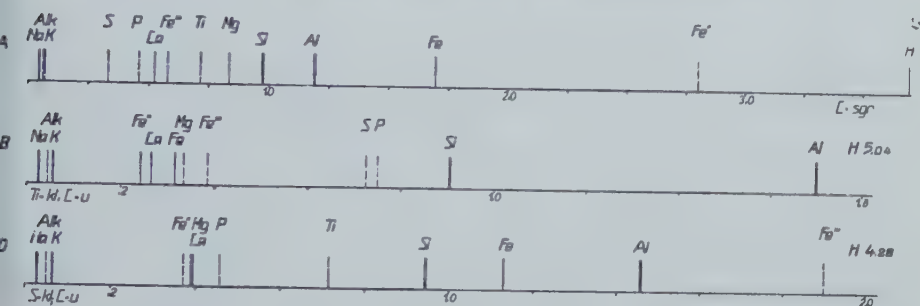


Abb. 36. Gießhübl.

E. Tröger (1929) vereinigt die vier Analysen in einem „Verlustdiagramme“. Er setzt also stillschweigend voraus, daß es sich hier um eine eindeutige Reihe fortschreitender Zersetzung handelt, bei der die weniger zersetzten Gesteine Durchgangsstadien für die stärker umgewandelten Stufen bilden. Da die Proben nicht einem Profile im engeren Sinne entstammen, sondern z. B. „D“ auf einer Halde gesammelt wurde, ist ein direkter Nachweis für diese Annahme nicht zu erbringen⁶³). Aus dem Diagramm gehe hervor, „daß erstens das Verhältnis der relativen Verluste bei Kieselsäure und Metalloxyden nicht“ wie bei der Mylonitisierung von Graniten⁶⁴) „wie 2:1, sondern 1:1 oder noch kleiner erscheint. Ferner wird bei der thermalen⁶⁵) Kaolinitisierung der Kalkabbau wesentlich überflügelt vom Abbau der Alkalien, die schon ganz zu Beginn der Umwandlung fabelhafte Verluste aufweisen.“ Die „Anomalie“ bei den fm -Werten weist darauf hin, daß die Vereinigung von Oxyden zu Gruppenwerten für Untersuchungen über Verwitterung nicht zweckmäßig ist. Wie das R.-B. lehrt, hat

Tabelle 23.

Gießhübl, Nordböhmen. — Zinnwald, Sächs. Erzgebirge.

	Gießhübl				Zinnwald	
	a	A	B	D	fr.	R.-Z.
SiO ₂	71,67	0,974	0,904	0,943	74,21	0,960
Al ₂ O ₃	14,64	1,190	1,70	1,459	13,37	1,72
Fe ₂ O ₃	1,19	<i>0,580</i>	<i>0,386</i>	<i>1,90</i>	.	.
FeO	1,08	<i>2,80</i>	<i>0,241</i>	<i>0,371</i>	1,94	.
Fe ₂ O ₃ Σ . . .	<i>2,39</i>	1,694	0,314	1,130	<i>2,15</i>	0,737
Mn ₃ O ₄	.	.	.	.	—	u.
MgO	0,18	(0,834)	(0,333)	(0,389)	0,46	0,674
CaO	0,38	0,526	0,263	0,394	1,00	1,47
Na ₂ O	3,23	0,049	0,025	0,028	3,56	0,150
K ₂ O	5,20	0,069	0,056	0,063	4,15	0,00
Alk ₂ O	<i>8,43</i>	<i>0,062</i>	<i>0,044</i>	<i>0,050</i>	<i>7,71</i>	<i>0,069</i>
H ₂ O	1,71	3,70	5,04	4,28	1,18	<i>2,86</i>
CO ₂	0,00	sgt.	u.	u.	.	.
TiO ₂	0,14	(0,714)	kl.	(0,714)	.	.
P ₂ O ₅	0,24	(0,458)	(0,750)	(0,458)	.	.
SO ₃	0,18	(0,333)	(0,722)	kl.	.	.
Σ	99,84	99,95	99,79	99,72*	99,87	99,67
si	409				430	
ti	0,58				.	
p	0,58				.	
al	49				45½	
fm	11½				13¼	
c	2½				6	
alk	37				35¼	
k	0,51				0,44	
mg	0,13				0,30	
c/fm	0,20				0,47	
alk/(al-alk) .	3,0				3,5	

Mg wesentlich stärkere Einbußen erlitten als Fe (auch K und Na geringere als Ca [alk]!).

Die Niggli-Zahlen ergeben schon für das „frische“ Gestein a einen *al*-Überschuß von 9½ Einheiten. Auch Gagel weist darauf hin, daß *a* nicht mehr völlig frisch sei.

Im Reihungsdiagramm „B“ ist Al allen anderen Elementen gegenüber stark angereichert worden. Verglichen mit der Tonerde (Reihe 27/28 des Deckblattes) hat die Kieselsäure fast 50% verloren, Mg und Fe gegen 80%, Ca 85%, Na und K über 95%. Ein typisches R.-B. für die Kaolinisierung eines Granites! Hervorzuheben ist, daß hierbei die Alkalien stärker in Mitleidenschaft gezogen worden sind als das Kalzium.

Im Diagramm „D“ hat Si gegenüber Al 35 %, Fe 25 % des ursprünglichen Gehaltes eingebüßt. Die Stellung der übrigen Oxyde gleicht weitgehend derjenigen im Diagramm „B“.

Im Diagramm „A“ hat Si gegenüber Al nur 20 % verloren, Fe im Vergleich zu Al mehr als 40 % durch Zufuhr gewonnen. Die Stellung der übrigen Marken unterscheidet sich wenig von derjenigen in den Diagrammen „B“ und „D“. Nur die Lage der Marke für Fe ist hervorzuheben. Gagel hält es für wahrscheinlich, daß Eisen zugeführt und größtenteils in der zweiwertigen Form als Karbonat fixiert worden ist.

Quarzporphyr. Westl. Zinnwald, Sachsen.

Tab. 23, Abb. 37.

Quellen:

- C. Backofen und H. Stremme 1911, S. 192.
- v. Tribolet 1853, S. 332.
- J. Roth 1861.
- K. Dalmer 1890, S. 24.
- C. Gäbert 1906, S. 24.
- H. Stremme 1908a, S. 127.
- Derselbe 1911, S. 333.
- Derselbe 1912, S. 118.
- Derselbe 1917a, S. 75.
- J. E. Hibsich 1928, S. 321.
- E. Tröger 1929, S. 59.

Profil:

frisch: mit größeren Feldspateinspringlingen und Anhäufungen von braunem Glimmer.

verwittert: hellgraugelblicher Ton, läßt deutlich Quarzdihexaeder erkennen, aus Straßengraben der 1911 neu angelegten Straße westl. Zinnwald; unter Moor.

Analysen:

frisch: Tribolet 1853. Eisen nicht getrennt, nur FeO angegeben.

verwittert: Hauser. Fe ebenfalls nicht getrennt, nur Fe₂O₃ angegeben.

Dalmer (1890, S. 26) betont, daß im allgemeinen „*dem Porphyr eine nicht unbeträchtliche Widerstandsfähigkeit gegen die Verwitterung eigen*“ sei, „*daher denn auch sein Verbreitungsgebiet die Arealen angrenzender Gesteine, insbesondere diejenigen des Gneises, Phylliten und des Granitporphyrs in bezug auf die Höhenlage mehr oder weniger überragt. Relativ am leichtesten unterliegen noch den zersetzenden Einflüssen der Atmosphäre die an Feldspateinsprenglingen reicheren Varietäten, welche mitunter bis zu großer Tiefe in lockeren gelben Schutt umgewandelt erscheinen.*“

Um eine solche einsprenglingsreiche Abart handelt es sich hier.

Backofen und Stremme haben die alte Analyse des frischen Quarzporphyrs mit an sich einwandfreier Summe (99,87) wasserfrei

(1,18% H_2O) berechnet und dabei auch FeO in Fe_2O_3 verwandelt. Offenbar sind ihnen bei dieser Umrechnung auf 100,00% kleine Fehler unterlaufen. Für SiO_2 ergibt sich an Stelle des von ihnen angegebenen Wertes 75,32% die Zahl 75,04%, für Al_2O_3 13,52% an Stelle von 13,55%.

Backofen und Stremme kommen zu folgendem Ergebnis:

„Wir erkennen also eine Abnahme der Kieselsäure, des Eisenoxydes, der Magnesia, des Natrons und des Kalis und eine Zunahme der Tonerde, des Kalkes und des Wassers, in Zahlen: SiO_2 um $\frac{1}{25}$, Fe_2O_3 um $\frac{1}{4}$, MgO um $\frac{1}{3}$, Al_2O_3 um $\frac{13}{14}$; außerdem eine Zunahme der Tonerde um $\frac{5}{7}$, des Kalkes um $\frac{1}{2}$, des Wassers um fast $\frac{2}{1}$. Die Abnahme der Kieselsäure ist belanglos; Quarz, der den Hauptteil der Kieselsäure ausmacht, wandert eben nicht. Am stärksten zugenommen hat neben dem Wasser die Tonerde, am stärksten abgenommen die Alkalien.“

Die Angabe von Backofen und Stremme, daß Quarz den Hauptteil der Kieselsäure im Quarzporphyr ausmache, ist unrichtig. Mehr als die Hälfte der Kieselsäure ist in Silikaten gebunden (vgl. E. Tröger 1935, S. 29).

Backofen hat auch noch das Verwitterungsprodukt geschlämmt und die feinste Fraktion analysiert. Wenn die darin noch vorhandenen

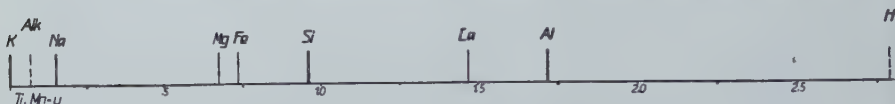


Abb. 37. Zinnwald, Sachsen.

Alkalien (siehe auch Stremme 1911, S. 333) auf Feldspat umgerechnet werden, bleibt in der Tat eine Substanz von kaolinähnlicher chemischer Zusammensetzung übrig.

Beide Forscher glauben, durch diese Untersuchung erneut bewiesen zu haben, daß Moorwasser kaolinisierend wirke. Allerdings sei die bei Zinnwald auftretende Kaolinisierung schwächer als die von Stremme für eine Reihe kaolinisierter Granite und Porphyre berechnete (Stremme 1908a, S. 123; 1908b, S. 275); vgl. Abb. 43, 44, 45.

Auch im „Handbuch der Mineralchemie“ führt Stremme (1917a, S. 75) die beiden Analysen gemeinsam mit 2 Analysen des Granitkaolins von Gießhübl als Beispiel für die Wirkung von kohlensäurehaltigem Wasser auf Orthoklasgesteine an.

Nach den Niggli-Zahlen ergibt sich für das frische Gestein ein al-Überschuß von 4 Einheiten. Möglicherweise ist das Bezugsgestein bereits etwas angegriffen gewesen, worauf man aus einem Vergleich mit einer neuen durch J. E. Hibschi (1928, S. 321) veröffentlichten Analyse eines Teplitzer Quarzporphyrs schließen könnte. Auch E. Tröger gibt noch 1929 (S. 51) an, daß für die Quarzporphyre der Gegend von Altenberg keine brauchbare Analyse existiere.

Die Reihungszahlen wurden mit Hilfe der von Backofen und Stremme angegebenen Zahlenwerte berechnet. Die Änderungen, die sich ergäben, wenn man die ursprünglichen Zahlen oder die genau umgerechneten Werte benutzte, sind bis auf den Wert für H_2O , der etwas höher ausfiel, ohne Belang.

Nimmt man Al_2O_3 als konstant an, dann beträgt der „belanglose“ Verlust an SiO_2 etwa 45 % (Reihe 11 des Deckblattes). Die bei Backofen und Stremme für Fe_2O_3 angegebenen 25 % Verlust vergrößern sich auf 55 %, die 33 % für Mg auf 60 %. Ca hat nicht um die Hälfte zugenommen, sondern 15 % verloren.

Da aber die Analysen, besonders die ältere vom frischen Gestein, nicht unbedingt zuverlässig sind, ist hier die genaue zahlenmäßige Auswertung des R.-B. nicht zu empfehlen. Die Verwitterungstendenz dürfte aber wohl richtig erfaßt sein.

Quarzporphyr. Steinbruch bei Neu-Ragoczi bei Halle (Saale).

Tab. 24, Abb. 38.

Quellen:

- O. Hähnel 1908, S. 280.
- Derselbe 1909, S. 315.
- E. Wüst 1907, S. 19.
- V. Selle 1907.
- H. Rösler 1908a, S. 251.
- K. Endell 1909, S. 495.
- Derselbe 1911, S. 2.
- H. Niklas 1912a, S. 75.
- H. Harrassowitz 1926a, S. 279.
- E. Blanck und A. Rieser 1926, S. 32.
- Fr. Rinne 1928, S. 271.
- E. Tröger 1929, S. 60, 87.
- H. Niklas 1930b, S. 56.

Profil: Gesammelt von H. Stremme.

- 2: unzersetzt, jedoch nicht mehr völlig frisch. (Analysensumme 101,11 % !)
- 1: heutige atmosphärische Verwitterung; braune Porphyrbrocken mit zwischengelagerter lehmiger Feinerde.
- 3: „halbkaolinisiert“; ausgebleicht, gelblich-weiß, „wilde Erde“.
- 4: Rohkaolin; in 500 m Entfernung vom frischen Gestein 2 entnommen. (Analysensumme 101,05 % !)

Analysen:

O. Hähnel; P_2O_5 nachträglich von K. Endell 1909.

O. Hähnel (1908) hat die Analysen auf Veranlassung Stremmes angefertigt, um an Hand zweier Profile auf demselben Muttergestein die gewöhnliche Verwitterung der Kaolinisierung gegenüberzustellen. Unterschiede ergeben sich schon aus den Bauschanalysen: bei der „Verwitterung“ bleibt der Alk-Gehalt fast derselbe, bei der „Kaoli-

nisierung“ nimmt er sehr stark ab. Im Gegensatz zur Verwitterung wird bei der Kaolinisierung Tonerde und Kieselsäure beträchtlich angereichert. Unterschiedlich verhält sich bei beiden Vorgängen auch das Eisen: bei der Verwitterung nimmt der Fe-Gehalt etwas zu, bei der Kaolinisierung sehr stark ab. Genauere Angaben lassen sich durch direkten Vergleich der Bauschanalysen jedoch nicht machen.

K. Endell gibt in einer Untersuchung über „das Verhalten der Phosphorsäure bei der Kaolinisierung“ (1909) die Analysen 2, 1 und 4 mit nachträglich ermittelten Werten für P_2O_5 wieder. 1911 veröffentlicht er eine ebenfalls auf Veranlassung von H. Stremme durchgeführte Untersuchung über Zersetzung von Basalten unter Moor. Auch hier führt er die Analysen 2 und 4 an und bemerkt dazu, daß sie das-

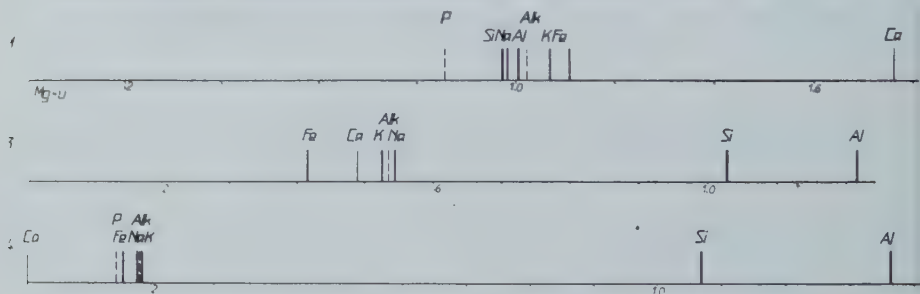


Abb. 38. Neu-Ragoczi bei Halle (Saale).

selbe besagen wie Stremmes Mittel aus den Analysen frischer Granite und Quarzporphyre und den daraus entstandenen kaolinisierten Gesteinen (vgl. Abb. 45, S. 201!): Eisen, Erdalkalien und Alkalien werden ausgelaugt, während die Tonerde und Kieselsäure „prozentual“ zunehmen.

H. Niklas (1912a) verwendet die Analysen ebenfalls als Belege für die Unterschiede zwischen der heutigen Verwitterung und der Kaolinisierung. In der zusammenfassenden Darstellung über „die Entstehung und Ausbildung der Mineralböden“ (1930b) gibt er hingegen (abgesehen von einigen alten, völlig unzulänglichen Analysen von frischen Porphyren mit Summen zwischen 97,87 und 98,85 %, die der Bodenkunde von H. Girard [1868, S. 78] entnommen wurden), überhaupt keine analytischen Belege für die Bildung des Bodens aus Porphy.

Nach H. Harrassowitz (1926a) stellt der „Rohkaolinit eine recht unvollkommene Umwandlung dar. K ist hier 0,79, B 0,12. Außerdem ist der Wassergehalt reichlich niedrig“. Da Al hier das widerstandsfähigste Element darstellt, ergibt sich auch nach der Strengschen Berechnung bzw. unmittelbar nach dem Diagramm 4 (Abb. 38) ein Verlust von 22 % Si, wenn man die Tonerde als unverändert voraus-

setzt (Reihe 32/33 des Deckblattes), d. h. derselbe wie nach der Harrassowitzschen Zahl K . Durch das Bilden der Verwitterungszahl B jedoch werden die gewissen Unterschiede, die das R.-B. 4 hinsichtlich Ca , Na und K erkennen läßt, verwischt.

E. Blanck und A. Rieser (1926) geben zwar zu, daß in den Analysen Unterschiede zwischen „Verwitterung“ und „Kaolinisierung“ des Porphyrs in Erscheinung treten, heben aber gleichzeitig hervor, daß es sich bei den halbkaolinisierten Gestein 3 nur um eine Umwandlung „in der Richtung auf Kaolin“ handle.

Rinne (1928) führt die Analysen 2 und 4 als Beispiele für die Bildung des Kaolins an. Er beruft sich dabei zu Unrecht auf K. Endell, von dem nur die Phosphorsäurebestimmungen stammen.

E. Tröger (1929) hebt hinsichtlich dieser Kaolinisierung hervor, daß c , fm und alk etwa gleichmäßig entfernt werden — im Gegensatz zur Kaolinbildung aus dem anschließend besprochenen Muldenstein-Porphyr —, während si verhältnismäßig langsam abgebaut werde. Im „Verwitterungsdiagramme“ verlaufen daher die Kurven für c , fm und alk innerhalb eines ziemlich schmalen Streifens, während sich die Kurve für si nur verhältnismäßig wenig von der Abszisse, mit der al zusammenfällt, entfernt.

Die Niggli-Zahlen für das „frische“ Gestein 2 fügen sich nur schlecht in das von Tröger für Halle konstruierte Differentiationsdiagramm ein (Tröger 1929, S. 56, 60). Nach diesem Diagramm sind bei $si = 376$ folgende Werte zu erwarten (in Klammer die Werte nach der Analyse Hähnels) $al = 41\frac{1}{2}$ ($46\frac{1}{2}$), $fm = 19\frac{1}{2}$ (11), $c = 4\frac{1}{2}$ ($2\frac{1}{2}$), $alk = 34\frac{1}{2}$ (40); $k = 0,51$ (0,36), $mg = 0,20$ (0,00). Diese Abweichungen können nur z. T. auf die begonnene Zersetzung zurückgeführt werden ($al - [c + alk] = 4$). Im Gegensatz dazu schreibt E. Tröger, daß das Gestein „sich noch ganz gut in das magmatische Differentiationsdiagramm einordnen läßt, die Umwandlung also noch keine merklichen Beträge erreicht haben kann“.

Nach dem Reihungsdiagramm haben bei der „gewöhnlichen Verwitterung“ 1/2 noch keine großen Verschiebungen innerhalb der Elemente stattgefunden bis auf das sich ganz eigenartig verhaltende Ca . Allerdings ist nicht zu vergessen, daß im frischen Gestein 2 nur 0,41% CaO vorhanden sind, so daß sich also schon verhältnismäßig geringe Schwankungen im Kalkgehalt innerhalb der Porphyredecke stark bemerkbar machen müssen, wenn man die Analysen selbst als fehlerfrei ansieht. Würde eine derartige Schwankung nicht vorhanden sein, könnte man eventuell an eine Bindung als Karbonat denken; leider ist CO_2 nicht bestimmt worden. Übrigens erscheint auch im

Tabelle 24.
Halle-Saale.

	Neu-Ragoczi				Trothaer Fels			
	2	1/2	3/2	4/2	VII	VI	V	I
SiO ₂ . .	72,9	0,973	1,030	1,068	70,87	1,032	1,007	0,899
Al ₂ O ₃ . .	15,4	1,007	1,217	1,362	13,82	0,885	1,226	1,814
Fe ₂ O ₃ . .	2,89	1,11	0,415	0,152	3,28	0,406	0,213	0,650
FeO . . .	.	.	.	.	1,37	0,628	0,365	0,562
Fe ₂ O ₃ Σ .	2,89	1,11	0,415	0,152	4,80	0,477	0,262	0,624
MgO . . .	—	u.	—	—	0,28	(1,321)	(1,537)	(3,54)
CaO . . .	0,41	1,757	0,489	0,00	0,46	0,935	0,891	0,935
Na ₂ O . . .	5,11	0,981	0,544	0,176	3,67	1,509	0,490	0,531
K ₂ O . . .	4,40	1,069	0,525	0,184	6,19	0,750	0,918	0,648
Alk ₂ O . . .	9,51	1,021	0,535	0,180	9,86	1,031	0,759	0,605
H ₂ O . . .	0,50	.	.	.	1,53	1,059	1,261	u.
P ₂ O ₅ . . .	0,07	(0,857)	—	(0,143)	.	.	.	.
Σ . . .	101,11	100,12	100,21	101,06	101,47	100,18	99,74	99,06
si. . . .	376			552	352			
p	0,15			0,04	.			
al	46½			87½	40½			
fm	11			2½	20			
c	2½			0	2½			
alk	40			10	37			
k	0,36			0,38	0,53			
mg	0,00			0,00	0,10			
c/fm . . .	0,20			0,00	0,12			
alk/(al-alk)	5,7			0,13	12,0			
ki	8,05			6,30	8,72			
ba	0,904			0,112	0,985			
K	1,00			0,78	1,00			
B	1,00			0,12	1,00			

R.-B. „Zinnwald“ Ca nach Al als das widerstandsfähigste Element. Das Verhältnis Si/Na/Al ist unverändert; nur K und Fe sind gegenüber dieser Gruppe ganz schwach angereichert, während P etwa 15% ein- gebüßt hat.

Die Kaolinisierungsdiagramme 3 und 4 ähneln einander sehr: Al ist gegenüber allen anderen Elementen angereichert worden, Si hat — die Tonerde als konstant angesehen — 15 bis 20% verloren. Werden die Quarze nicht angegriffen und alle Silikate des Gesteines in Kaolin übergeführt, können aber fast 40% der ursprünglich vorhandenen Kieselsäure weggeführt werden (bei „Allitisierung“ sogar gegen 55% SiO₂). Es muß daher entweder noch ein wesentlicher Teil der Silikate erhalten geblieben (besonders in 3) oder ein Teil der

in Lösung gegangenen Kieselsäure bereits im Bereich des untersuchten Kaolines wieder ausgefällt worden sein. Im Rohkaolin 4 sind von den übrigen Elementen nur noch gegen 10% vorhanden, während in dem halbkaoalinisierten Gestein 3 erst 55 bis 65% davon weggeführt wurden. Die Phosphorsäure schließt sich in ihrem Verhalten offenbar den Oxyden des Eisens, Natriums und Kaliums an.

Quarzführender Porphy. Steinbruch an der Ostseite des Trothaer Felses bei Halle (Saale).

Tab. 24, Abb. 39.

Quellen:

- M. Geldmacher 1889, S. 14.
 G. P. Merrill 1897, S. 236; 1906, S. 223.
 V. Selle 1907, S. 321.
 H. Niklas 1912a, S. 47.
 E. Blanck und J. Petersen 1924, S. 187, 188.
 E. Blanck 1929, S. 221.
 E. Tröger 1929, S. 56, 60.

Profil: Gesammelt von A. Hilger.

VII: roter, mittelfeinkörniger Porphy, noch am frischesten; (S. 10 als „das feste harte ursprüngliche Porphyrgestein“, S. 14 hingegen als „verwittert“ bezeichnet).

VI: roter, weicher und etwas bröcklicher Porphy, über VII; 4—8 m mächtig⁶⁶⁾.

V: gelblich-weißer Porphy mit Übergängen in die rote Farbe des ursprünglichen Porphyrs; über VI.

I: „toniger Porphy“ aus der Nähe des Steinbruchs, dem VII, VI, V entnommen wurden; von bräunlicher Farbe, vollständig strukturlos, von welchem jedoch nicht feststeht, ob er „Verwitterung des Porphyrs oder ‚aufgeschwemmtes‘ Material vorstellt“. Vor dem Analysieren oberflächlich geschlämmt.

VII, VI, V gehen an der Entnahmestelle allmählich ineinander über, während an anderen Stellen, so „in den Steinbrüchen am gegenüberliegenden Galgenberg“, „die Verwitterungsschicht in gerader Linie scharf gegen den darunterliegenden unveränderten Porphy abschneidet“.

Analysen:

M. Geldmacher.

Geldmacher weist darauf hin, daß durch die Anwesenheit von Quarz die Erkenntnis des Verhaltens der Kieselsäure erschwert wird. Daraus, daß das Schlammprodukt des tonigen Porphyrs (I) wesentlich weniger SiO₂ enthält als der „weiße Porphy“ V, schließt er auf Abnahme der Kieselsäure bei der Verwitterung, spricht dies allerdings nicht ganz klar aus. Al₂O₃ nehme mit dem Fortschreiten der Verwitterung zu, „ein Beweis, daß Aluminium von allen im Porphy enthaltenen Bestandteilen am besten dem Einflusse der Verwitterungsagentien widersteht“ (S. 17). Im Gegensatz dazu nehme der Fe-Gehalt immer mehr ab. Durch seine Analysen werde „diese allgemein bekannte Tatsache

sehr schlagend wieder bestätigt“ (S. 17/18). Kalk und Magnesia werden ebenfalls weggeführt, „jedenfalls in Form von Karbonaten“. Doch könne man aus der Zu- und Abnahme von Kalk in den Porphyren „wohl kaum einen Schluß auf den Grad der Verwitterung ziehen, da durch Auslaugen sowohl eine Abnahme von Kalk, als auch durch Absetzen aus kalkhaltigen Gewässern wiederum eine Zunahme von Kalk stattgefunden hat“.

Geldmacher glaubt also offenbar, daß die „Zunahme“ eines Oxydes in der Analyse des Verwitterungsproduktes unbedingt auf Zufuhr von Lösungen, die „Abnahme“ auf Wegfuhr in Lösung zurückgeführt werden müsse, während in Wirklichkeit eine solche Parallelisierung nur bei extremen Unterschieden zwischen den entsprechenden Werten in den Analysen möglich ist.

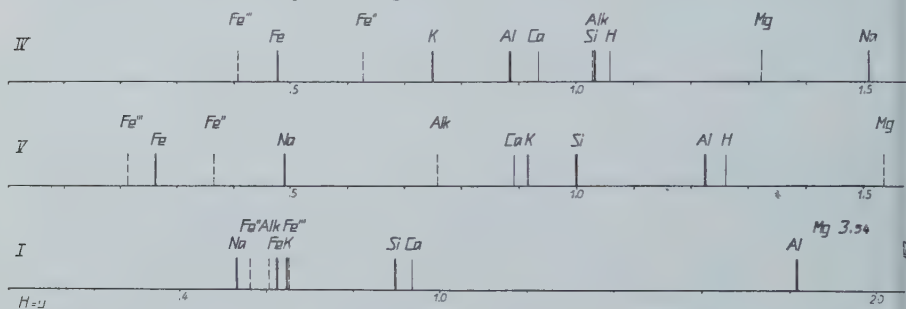


Abb. 39. Trothaer Fels bei Halle (Saale)⁶⁶⁾.

Alkali habe bei der Verwitterung des untersuchten Porphyrs ebenfalls abgenommen, und zwar besonders durch die geringe Widerstandsfähigkeit der Natronsilikate. Im tonigen Porphyr I allerdings habe gegenüber dem „weißen Porphyr“ V nur eine verhältnismäßig geringe „Abnahme“ von K_2O und sogar eine wenn auch unbedeutende „Zunahme“ des Na_2O stattgefunden. Dieser Vergleich setzt voraus, daß I aus V entstanden ist, was (da es sich bei I um ein Schlammprodukt handelt) streng genommen nicht der Fall ist. Geldmacher führt die (verhältnismäßig geringen) Unterschiede zwischen I und V darauf zurück, daß durch das Schlämmen der quarzreiche und gleichzeitig alkaliarme Anteil aus V entfernt worden sei. Bezogen auf das „frische“ Gestein VII ergeben sich zwischen V und I hinsichtlich der Alkalien jedenfalls keine grundlegenden Unterschiede; in I ist der Gesamtverlust vergrößert, der Unterschied im Verhalten beider hingegen verringert.

G. P. Merrill (1897) entnimmt der Untersuchung Geldmachers, „that in the weathering of quartz porphyry oligoclase always gave way before the oligoclase“. In der zweiten Auflage von 1906 wird der den Sinn des Satzes verschleiernde Druckfehler verbessert durch „the oligoclase always gave way before the orthoclase“.

H. Niklas (1912a) wiederholt die Schlußfolgerungen Geldmachers ohne eigene Stellungnahme zu den Analysen. Er hebt besonders die Anreicherung der Tonerde, die Abnahme des Eisengehaltes und die geringe Widerstandsfähigkeit der Natronsilikate hervor.

Auch E. Blanck und J. Petersen (1924) beschränken sich auf die Wiedergabe dieser drei Punkte der Schlußfolgerungen Geldmachers.

Später erwähnt E. Blanck (1929) die Arbeit Geldmachers gelegentlich einer Zusammenstellung von Arbeiten über Gesteinsverwitterung im „Handbuch der Bodenlehre“.

Nach den Molekularzahlen Niggli ist im Gestein VII $al - (c + alk) = 1$, praktisch also kein Tonerdeüberschuß vorhanden. Im Vergleich zur Analyse Hähnels (*Neu-Ragoczi*, S. 188) ist hier k ziemlich hoch (0,53, im Porphyr von Neu-Ragoczi 0,36), ebenso fm (20 gegenüber 11 Einheiten), dafür sind al und alk beim Porphyr vom Trothafels entsprechend niedriger.

Infolgedessen fügte sich VII Geldmachers wesentlich besser in E. Trögers Differentiationsdiagramm ein, als der frische Porphyr 2 Hähnels, wie folgende Gegenüberstellung ergibt:

	si	al	fm	c	alk	k	mg
Tröger, „Halle“ . . .	352	40½	20	6	33½	0,49	0,19
Geldmacher, „VII“ . .	352	40½	20	2½	37	0,53	0,12

Abweichungen sind also nur bei c und alk vorhanden, wo ein Austausch von 3½ Einheiten erfolgt ist; die Plagioklase in VII sind saurer als „normal“ zu erwarten ist.

Aus den drei R.-B. ergibt sich hinsichtlich der Veränderungen im Chemismus des Porphyr VII durch die Verwitterung folgendes, wobei zu beachten ist, daß nach der Beschreibung Geldmachers das Bezugsgestein VII selbst ebenfalls schon angegriffen ist:

VI und V ist gemeinsam die starke Abfuhr von Fe, die Stellung der Fe⁺⁺⁺- und Fe⁺⁺-Marken (vgl. Abb. 36 S. 181, Granitkaolin Gießhübl, A!), die ziemlich große Widerstandsfähigkeit von Ca und die starke Anreicherung an Mg. Auch im Schlammprodukt 1 verhalten sich Ca und Mg ähnlich, Mg erscheint hier sogar stärker angereichert.

VI und V hingegen unterscheiden sich wesentlich durch die Stellung der Si- und Al-Marken einerseits und der Marken für K und Na andererseits: Bei VI hat Al gegenüber Si etwa 15% verloren (Reihe 14 des Deckblattes), bei V hat umgekehrt Si im Vergleich mit Al reichlich 15% eingebüßt (Reihe 21/22 des Deckblattes). Bei VI ist Na gegenüber

allen übrigen Oxyden am stärksten angereichert worden, bei V hat es nächst Fe die stärksten Verluste erlitten. Im Durchschnitt haben die Alkalien bei VI kaum verloren, denn Alk steht unmittelbar neben der Marke für Si, in V hingegen sind die Verluste an Alkali höher als diejenigen an Ca.

Das Si/Al-Verhältnis von V kehrt in besonders ausgeprägtem Maße wieder im Schlammprodukt I. Wenn es sich um ein normales Diagramm handelte, hätten Si und Ca gegenüber Al rund die Hälfte, Eisen und die Alkalien etwa $\frac{2}{3}$ ihres ursprünglichen Bestandes verloren.

Porphy. Muldenstein, zwischen Bitterfeld und Jeßnitz.

Tab. 25, Abb. 40a, 40b.

Quellen:

E. Reichardt 1874, S. 310.

W. Weißermel, F. Picard, W. Quitzow, B. Kühn und Br. Dammer 1909, S. 11.

E. Tröger 1929, S. 60, 86.

Profil: 1, 2, 3 gesammelt von H. Reichardt.

A: Porphy, frisch. **F:** Landsberg bei Halle.

1: Porphy, im „Zustande angehender Verwitterung“, grauweiß, auf einzelnen Bruchflächen fast weiß, mit rostfarbenen Flecken. **F:** Muldenstein.

2: „erstes Produkt der Verwitterung“, weißlich, sehr leicht zu zerbröckeln; fühlt sich sandig an. **F:** Muldenstein.

3: weiteres Produkt der Verwitterung, weißer, etwas körniger Ton; zusammenhängend, jedoch sehr leicht zu zerdrücken und in feines Pulver übergehend. **F:** Muldenstein.

Analysen:

A: Eyne 1908.

1—3: E. Reichardt 1874.

E. Reichardt legt seiner Betrachtung über die Entstehung des Kaolins das bereits stark verwitterte Gestein 1 zugrunde (545 si , $70\frac{1}{2}\text{ al}$,

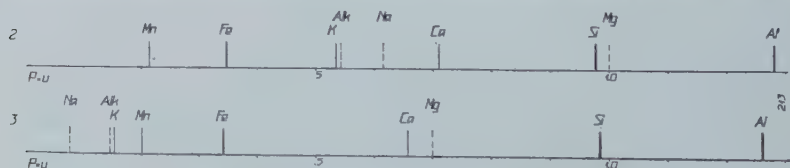


Abb. 40a. Muldenstein (vgl. mit 1).

21 fm , 3 c , $5\frac{1}{2}\text{ alk}$, $0,01\text{ p}$; $k = 0,84$, $mg = 0,05$, $c/fm = 0,07$). Aus diesem Grunde kommt er bei Vergleich der Bauschanalysen 1, 2 und 3 zu der Auffassung, daß sich die Kieselsäure im ganzen nur wenig verändert habe, die Tonerde gestiegen, Eisen sowie Mangan entfernt („weggeschwemmt“) worden und daß bei Ca und Mg eine deutliche Abnahme, bei den Alkalien sogar ein sehr starker Verlust, eingetreten sei.

Der Kaolin enthalte nur noch den sechsten Teil an Kali und den zehnten Teil an Natron der im Porphyr 1 anwesenden Menge.

Sieht man das Gestein 1 als ein Durchgangsstadium für 2 und 3 an, dann läßt sich über diese „Weiterverwitterung“ den beiden R.-B. in Abb. 40a folgendes entnehmen: 2 und 3 unterscheiden sich nicht grundsätzlich und nicht wesentlich voneinander. In 3 ist gegenüber

Tabelle 25.

Muldenstein.

	A	1/A	2/A	3/A	1	2/1	3/1
SiO ₂ . . .	70,89	1,091	1,079	1,079	77,48	0,978	0,986
Al ₂ O ₃ . . .	12,84	1,331	1,705	1,679	17,10	1,281	1,261
Fe ₂ O ₃ . . .	2,49	1,137	0,294	0,390	2,83	.	.
FeO . . .	1,11	u.	u.	u.	.	.	.
Fe ₂ O ₃ Σ . . .	3,72	0,760	0,264	0,261	2,83	0,346	0,342
MnO . . .	.	u.	u.	u.	0,84	0,214	0,202
MgO . . .	0,63	0,159	0,159	0,111	0,10	(1,0)	(0,7)
CaO . . .	0,59	0,644	0,458	0,424	0,38	0,710	0,658
Na ₂ O . . .	2,85	0,046	0,028	0,004	0,13	(0,615)	(0,077)
K ₂ O . . .	5,10	0,202	0,108	0,031	1,03	0,534	0,155
Alk ₂ O . . .	7,95	0,146	0,079	0,021	1,16	0,543	0,147
H ₂ O . . .	1,40	—	—	—	.	.	.
CO ₂ . . .	0,38	u.	u.	u.	.	.	.
TiO ₂ . . .	0,11	u.	u.	u.	.	.	.
P ₂ O ₅ . . .	0,11	(0,010)	kl. ?	kl. ?	Sp.	u.	u.
SO ₃ . . .	0,18	u.	u.	u.	.	.	.
Σ	99,66	99,89	99,81	99,69	99,89	99,81	99,69
si	398*)	545			545		
al	42	70½			70½		
fm	21	21			21		
c	3½	3			3		
alk	33½	5½			5½		
k	0,54	0,84			0,84		
mg	0,25*)	0,05			0,05		
c/fm		0,07			0,07		

*) Nach E. Tröger 1929, S. 60, 85.

2 nur noch ein weiterer Verlust an Alk eingetreten, der hier den an Fe überflügelt hat. Der Verlust an Ca hat kaum zugenommen.

Da eine Analyse von dem unzersetzten Muldensteiner Porphyr noch nicht vorhanden ist, hat E. Tröger (1929) die drei Verwitterungsprodukte 1, 2 und 3 auf einen frischen Porphyr vom Landsberge bezogen. Bildet man unter der gleichen Voraussetzung die R.-Z., so ergibt sich bereits für das am wenigsten verwitterte Gestein 1 (Abb. 40b) ein stark entwickeltes R.-B.: Al erscheint am widerstandsfähigsten.

Es folgt in geringerem Abstände Si, mit etwa 50% Verlust Ca und Fe; schon in der Nähe des Nullpunktes des Diagrammes stehen K, Mg, Na



Abb. 40b. Muldenstein (vgl. mit A).

und P. 2/A und 3/A weisen fast dieselbe Reihenfolge der Elemente auf, nur haben die Verluste fast aller Oxyde noch zugenommen; K hat Mg überflügelt.

Durch die Verwendung der Niggli-Zahlen in den Verlustdiagrammen E. Trögers wird das anfänglich verschiedenartige Verhalten von Fe und Mg verwischt, wobei die *fm*-Kurve weitgehend von dem dominierenden Fe bestimmt wird. Ebenso wenig kommt in der Harrassowitzschen „Verwitterungszahl“ *ba* das unterschiedliche Verhalten von Ca und Alk zum Ausdruck.

„Roter quarzführender Porphyry“. Westhang des Auerberges, Harz.

Tab. 26, Abb. 41.

Quellen:

Aug. Streng 1860, S. 155, 157, 164f., 171.

J. Roth 1861, S. XXXII, 7 (Nr. 24, 25).

Profil:

14: Wenig angegriffenes Gestein mit hellgrauer bis grünlich-weißer, glanzloser, dichter, beinahe schon erdiger Grundmasse mit starkem Tongeruch und in der Grundmasse schwimmenden, gut ausgebildeten Quarz- und Orthoklaskristallen. $s = 2,63$.

15: Braune Verwitterungsrinde von 14.

Analysen: Aug. Streng.

Nach Streng hat die Rinde bis auf das Eisen noch dieselbe Zusammensetzung wie der Kern. Fe sei durch Regenwasser zugeführt



Abb. 41. Auerberg, Harz.

und als Oxydhydrat ausgefällt worden. Diese Anreicherung geht auch aus der Lage der Fe-Marke im R.-B. deutlich hervor. Stark angereichert ist auch Mn, doch ist die Lage der zugehörigen Marke sehr unsicher. Eine geringere Anreicherung haben H und Ca erfahren. Das

Tabelle 26.
Auerberg, Ravenskopf. Harz.

	Auerberg		Ravenskopf	
	Kern (14)	Rinde (15)	I	2/I
SiO ₂ . . .	75,13	0,974	75,83	0,991
Al ₂ O ₃ . . .	15,15	0,968	13,19	0,991
FeO . . .	1,22	3,09	2,23	1,134
MnO . . .	0,14	(2,0)	0,19	(1,894)
MgO . . .	0,24	(0,375)	0,46	1,217
CaO . . .	0,53	1,17	1,01	0,555
Na ₂ O . . .	0,00	(0,00)	0,00	(0,00)
K ₂ O . . .	6,93	0,930	7,87	0,828
Alk ₂ O . . .	6,93	0,930	7,87	0,828
H ₂ O . . .	1,57	1,16	0,55	2,94
Σ . . .	100,91	100,85	101,33	100,38
si . . .	485		456	
al . . .	58		47	
fm . . .	9½		16½	
c . . .	3½		6½	
alk . . .	29		30	
k . . .	[1,0]		[1,0]	
mg . . .	0,24		0,25	
c/fm . . .	0,38		0,40	

Verhältnis Si/Al/K ist kaum verändert. Magnesium hat wahrscheinlich beträchtliche Verluste erlitten.

Wohl mit Vorsicht aufzunehmen sind die Angaben Strengs über den Na-Gehalt im „frischen“ und verwitterten Porphyr (0,00 % Na₂O). Allerdings weist nach den Molekularzahlen Niggli (vgl. Tab. 26!) bereits das „wenig angegriffene“ Gestein 14 einen al-Überschuß von 25½ Einheiten (!) auf, muß also — einwandfreie Analysen vorausgesetzt — schon sehr weitgehend zersetzt sein.

„Roter quarzführender Porphyr“. Ravenskopf, Harz.

Tab. 26, Abb. 42.

Quellen:

Aug. Streng 1860, S. 146f., 164f.

J. Roth 1861, S. XXXII, 6 (Nr. 19, 20).

E. Tröger 1929, S. 53.

Profil:

1: Etwas unfrischer Porphyr, mit brauner, dichter, glanzloser, hornsteinähnlicher (Hornsteinporphyr!) Grundmasse, in der nur wenige Feldspat- und Quarzeinsprenglinge schwimmen. Ganz schwacher Tongeruch. s = 2,60. F: oberer Teil des Kuckhahntals.

2: Porphyr, wesentlich stärker verwittert als 1, hat das hornsteinähnliche Aussehen verloren; erdige Grundmasse mit starkem Tongeruch. s = 2,60.

F: Spitze des Ravenskopfes.

Analysen: Aug. Streng.

Obwohl das zum Vergleich herangezogene „frische“ Gestein nicht von genau demselben Fundort stammt wie das Verwitterungsprodukt, glaubt Streng, daß sich beide sehr wohl miteinander vergleichen lassen. Al, Si, Fe und Mg seien gleich geblieben; K und besonders Ca hingegen seien in 2 „niedriger“ als in 1. Er nimmt weiterhin an, daß 1 als bereits etwas angegriffenes Gestein in der gleichen Weise zersetzt worden sei wie $1 \rightarrow 2$, d. h. daß das frische Gestein noch etwas reicher an Ca und vielleicht auch K gewesen sei als 1. Die Veränderungen werden übrigens vor allem auf die Zersetzung der Einsprenglinge⁶⁷⁾ zurückgeführt.

In Übereinstimmung mit den Angaben Strengs liegen die Marken für Si und Al im Reihungsbild genau übereinander. Fe und Mg hingegen sind — bezogen auf jene beiden Elemente — schwach angereichert worden, sehr stark Mn und H. K hat andererseits reichlich 15 %, Ca etwa 45 % des ursprünglichen Gehaltes verloren.

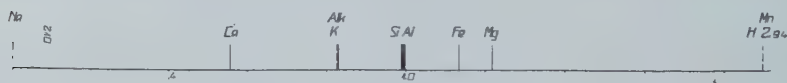


Abb. 42. Ravenskopf, Harz.

Ähnlich wie beim „roten quarzführenden Porphyry“ vom Auerberg (Abb. 41) weist auch hier das (als „etwas unfrisch“ bezeichnete) Bezugsgestein 1 einen starken *al*-Überschuß auf ($al - [c + alk] = 11\frac{1}{2}$). Allerdings führt auch E. Tröger in der „Brocken“-Serie Gesteine mit gleicher Tonerdeübersättigung auf (z. B. „Ilsetal“ 460 *si*, 46 *al*, 9 *fm*, 6 *c*, 39 *alk*, „Gr. Frankental“ 464 *si*, 47 $\frac{1}{2}$ *al*, 12 $\frac{1}{2}$ *fm*, 3 *c*, 37 *alk*).

Granit und Quarzporphyry. Mittel nach H. Stremme.

Tab. 27; Abb. 43, 44, 45.

I: „normale Verwitterung“ („Braunerdeverwitterung“) Abb. 43.

II: „Moorzersetzung“ Abb. 44.

III: „Kaolinisierung“ Abb. 45.

Quellen:

- H. Stremme 1908, S. 123, 127.
- H. Rösler 1908, S. 251.
- O. Hähnel 1908, S. 280.
- Derselbe 1909, S. 315.
- C. Backofen und H. Stremme 1911, S. 113.
- K. Endell 1911, S. 2.
- H. Niklas 1912a, S. 74.
- E. Blanck und J. Petersen 1924, S. 192.
- E. Blanck, A. Rieser, und F. Heide 1925, S. 79.
- H. Harrassowitz 1926a, S. 278.
- H. Mortensen 1930, S. 459.

Tabelle 27.
Granit. Mittel nach Stremme.

	„normale“ Verwitterung			Moorzersetzung			Kaolinisierung		
	fr.	verw.	R.-Z.	fr.	verw.	R.-Z.	fr.	verw.	R.-Z.
SiO ₂ . .	74,4	75,5	1,016	70,7	77,9	1,014	73,4	70,7	1,045
Al ₂ O ₃ . .	14,0	14,5	1,036	13,3	15,5	1,165	15,3	21,2	1,385
Fe ₂ O ₃ . .	1,75	2,5	1,43	.	1,3	u.	3,2	0,8	0,250
FeO . . .	.	.	.	2,5	.	kl.	.	.	.
Fe ₂ O ₃ Σ .	1,75	2,5	1,43	2,78	1,3	0,467	3,2	0,8	0,250
MgO . . .	0,4	0,8	2,00	0,3	1,8	(6,0)	0,5	0,3	0,600
CaO . . .	0,95	0,4	0,421	0,4	0,07	0,175	1,9	0,5	0,263
Na ₂ O . . .	3,2	1,5	0,468	2,9	1,9	0,655	.	.	.
K ₂ O . . .	5,1	4,5	0,882	4,5	1,1	0,244	.	.	.
Alk ₂ O . .	8,3	6,0	0,723	7,4	3,0	0,405	6,7	0,5	0,075
E	99,8	99,7	99,7	100,6	99,57	99,6	101,0	100,8	100,8
i	425			465			375	530	
l	47			47½			46	86	
m	11			15½			16	7½	
.	6			2½			10½	3½	
lk	36			34½			27½	3	
.	0,51			0,50			—	—	
ng	0,31			0,18			0,24	0,43	
/fm	0,53			0,17			0,65	0,51	

Profile:

I: *fr.*: Mittel aus 11 Analysen von frischen Graniten und Quarzporphyren, berechnet von H. Stremme 1908.

verw.: Mittel aus 11 Analysen von „normal“ verwitterten Graniten und Quarzporphyren, die zur Mittelbildung „I frisch“ verwendet wurden.

II: *fr.*: Mittel aus 3 Analysen von zwei frischen Graniten und einem Porphyry; F.: Altenberg, Zinnwald (vgl. Abb. 37 S. 184), Carlsfeld.

verw.: Mittel aus daraus hervorgegangenen Verwitterungsprodukten, 20 bis 150 cm unter Torf entnommen, vom Rande rezenter Moore.

III: *fr.*: Mittel aus 7 Analysen von frischen Graniten und Porphyren, wasserfrei berechnet. F.: Zettlitz, Adolfshütte (vgl. Abb. 34 S. 177), Muldenstein bei Bitterfeld (vgl. Abb. 40a S. 192, 40b S. 194), Morl bei Halle, Seilitz.

verw.: Mittel aus 7 Analysen von kaolinisierten Graniten und Porphyren. F.: wie unter „frisch“. SiO₂ weist zufällig genau denselben Wert auf wie beim Mittel frischer Granite und Porphyre in II.

Analysen: Analytiker nicht genannt.

H. Stremme hat diese drei Mittelwerte berechnet, um die „normale“ Verwitterung, die Moorzersetzung und die Kaolinisierung saurer Eruptivgesteine im humiden Klima einander gegenüberzustellen. Da die verwendeten Einzelanalysen nicht angeführt

und auch nicht nachgewiesen werden, ist es nicht möglich, den bei der Mittelbildung begangenen mittleren Fehler und die notwendigerweise damit verbundene Verbreiterung der Marken für die einzelnen Elemente in den R.-B. anzugeben, wodurch die ganze Untersuchung natürlich stark an Wert verliert.

H. Stremme geht bei seinen an die Analysen „*angeschlossenen Spekulationen*“ (C. Backofen und H. Stremme 1911, S. 112) zunächst auf den Gegensatz zwischen normaler atmosphärischer Verwitterung und Kaolinisierung ein. Aus dem Verhalten der Alkalien und des Kalkes gehe hervor, daß die Kaolinisierung der intensivere Prozeß sei. Er räumt aber ein, daß man daraus nicht auf qualitative Verschiedenheiten der wirksamen Agentien schließen müsse. Der Unterschied könne vielmehr ebensogut in Abweichungen in der Menge der zugeführten Agentien und der Dauer ihrer Einwirkung begründet sein. Direkt entgegengesetzt verhalten sich — wie bereits aus den Bauschanalysen hervorgeht — Mg und Fe: „*Sie nehmen bei der Verwitterung zu, bei der Kaolinisierung ab.*“ In den Produkten der gewöhnlichen Verwitterung liege das Eisen in der dreiwertigen, in denjenigen der Kaolinverwitterung in der zweiwertigen Form vor. Genauere analytische Belege (es handelt sich ja um eine rein chemische Untersuchung über die drei Verwitterungsarten) werden allerdings nicht erbracht.

Die starke Anreicherung der Tonerde (namentlich dieser) und der Kieselsäure bei der Kaolinisierung führt Stremme merkwürdigerweise darauf zurück, daß bei der Kaolinisierung nicht wie bei der normalen Verwitterung die entstehende Tonsubstanz ausgeschlämmt werde.

Wenn bei der normalen Verwitterung wirklich immer, so wie Stremme meint, die entstandenen feinsten Bestandteile weggeführt würden, wäre es ja überhaupt nicht möglich, auf Grund chemischer Analysen die durch Verwitterung hervorgerufenen Verschiebungen im Chemismus der Gesteine zu verfolgen. Denn alle derartigen Untersuchungen — mit welchem Vergleichs- und Darstellungsverfahren sie auch arbeiten mögen — haben doch, wie schon mehrfach betont wurde, nur dann einen Sinn, wenn die Veränderungen im Chemismus auf rein chemische Vorgänge zurückgeführt werden können und nicht gleichzeitig durch mechanische Vorgänge überlagert werden.

Bei der Moorzersetzung nehme — genau so wie bei der „normalen Verwitterung“ — die Magnesia stark zu, offenbar infolge der großen Widerstandsfähigkeit des Biotits. Dagegen verhalte sich das Eisen ganz ähnlich wie bei der Kaolinisierung, es erscheine im Verwitterungsprodukt vermindert. Da die analysierten Proben vom Rande der Moore stammen, wo die Wirksamkeit der Moorzässer wahrscheinlich geringer ist, liege in diesem Mittelwert nur ein Anfangsstadium rezenter Kaolinbildung vor.

H. Rösler lehnt die Beweisführung H. Stremmes hinsichtlich der grundsätzlichen (qualitativen) Gleichheit von Moorzersetzung und Kaolinisierung ab, da Kaolin in den Moor-Verwitterungsprodukten mikroskopisch nicht nachgewiesen worden sei und Stremme ungeschlämmte Rohkaoline analysiert habe.

Diese Kritik bildete den Anfang eines mit großer Erbitterung geführten Streites, der zwar längst ruht und in Vergessenheit geraten aber auch heute noch nicht restlos entschieden ist. Fest steht nur, daß

sowohl die von Weinschenk und besonders Rösler vertretene Auffassung aller Kaoline als Produkte pneumatolytischer und pneumatogener Prozesse, als auch die Ansicht von der Entstehung flächenhafter Kaoline durch „humussaure“ Wässer sich nicht durchzusetzen vermochten und daß heute die alte Erklärung der meisten Kaolinlagerstätten als Produkte der „normalen atmosphärischen“ Verwitterung älterer geologischer Zeiten (unter besonderen klimatischen Bedingungen) wieder die Oberhand gewonnen hat.

O. Hähnel hat, um die von Stremme behaupteten Unterschiede von Kaolinisierung und „normaler“ Verwitterung an einem Einzelbeispiel nachzuweisen, die bereits besprochene Untersuchung über die „Verwitterung“ und Kaolinisierung des Porphyrs von Neu-Ragoczi (Abb. 38, S. 186) durchgeführt und ebenfalls gefunden, daß zwar zwischen „normaler“ Verwitterung und Kaolinisierung chemisch wesentliche Unterschiede bestehen, daß hingegen unter Humus zersetzte Quarzporphyre dem Rohkaolin ziemlich nahe kommen.

1911 hat H. Stremme gemeinsam mit C. Backofen in Fortsetzung seiner Untersuchungen aus dem Jahre 1908 die Bildung eines Tones aus dem Zinnwalder Quarzporphyr (Abb. 37, S. 184) untersucht und mit seinem Mittelwert für die „Moorkaolinisierung“ verglichen. Es ergab sich zwischen beiden Analysenreihen im großen und ganzen Übereinstimmung bis auf die Oxyde von Si und Ca.

Aus den Werten für SiO_2 im „frischen“ Gestein (75,32 %) und im Ton (72,31 %) von Zinnwald schließen sie auf eine geringe Kieselsäure-„Abnahme“, während auf Grund der Zahlen des Mittelwertes der „Moorzersetzung“ (frisch: 73,4 %, zersetzt: 76,7 % SiO_2) gerade umgekehrt eine schwache „Zunahme“ hätte eintreten sollen. Diese „Unstimmigkeit“ ist eine scheinbare, d. h. sie wird durch das angewandte Vergleichsverfahren erst künstlich „erzeugt“. Wie ein Blick auf die beiden R.-B. (Abb. 37, S. 184 und Abb. 44, S. 201) lehrt, ist in beiden Fällen gegenüber dem Tonerdegehalte eine deutliche „Entkieselung“ eingetreten. Die Unterschiede im CaO-Gehalte hingegen sind tatsächlich vorhanden; bei der Entstehung des Zinnwalder Tones ist wenig, nach dem Moormittel-R.-B. sehr viel Kalk weggeführt worden. Sehr starke Unterschiede gehen im Gegensatz zu feineren Verschiebungen im Chemismus eben schon (als solche, nicht in ihrem wirklichen Ausmaße) aus den einzelnen Bauschanalysen hervor⁶⁸).

K. Endell (1911) geht in einer Untersuchung über die Zersetzung von Basalten unter Moor nicht, wie man erwarten sollte, von dem Stremmeschen Mittel der „Moorzersetzung“ für Granite und Quarzporphyre aus, sondern von dem Mittel der Granitkaolinisierung, und ordnet außerdem dem Mittelwert für die kaolinisierten Granite den Mittelwert der frischen Granite zu, die auf „normale“ Weise verwittert

sind, was bei der nicht geringen Variationsbreite der chemischen Zusammensetzung der Granite natürlich zu Fehlschlüssen führen muß.

H. Niklas gibt in der schon mehrfach genannten Untersuchung über „*Chemische Verwitterung der Silikate und Gesteine*“ (1912a) die Stremmeschen Mittelwerte für die gewöhnliche Verwitterung und die Kaolinisierung wieder und rechnet es Stremme als besonderes Verdienst an, dadurch „den bereits von E. Ramann festgelegten Unterschied zwischen atmosphärischer Verwitterung und Kaolinisierung, der nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ besteht, durch eine Zusammenstellung von Analysen aus der vorhandenen Literatur bestätigt“ zu haben.

Auch E. Blanck und J. Petersen (1924) sehen diese Mittelwerte als typisch für die beiden Verwitterungstendenzen an. Die

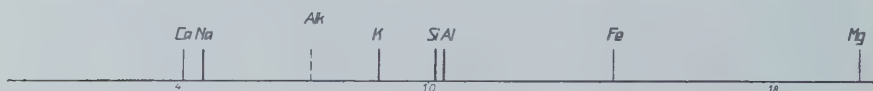


Abb. 43. „Normale Verwitterung“.

Werte zeigen „in deutlichster Weise“, „daß hier ein fundamentaler Gegensatz besteht“.

E. Blanck, A. Rieser und F. Heide (1925) vergleichen die Verwitterung in der Wüste Schellal mit dem Mittel der „normalen Verwitterung“, der „Braunerdeverwitterung“.

Sie kommen zu der Ansicht, „daß nicht nur in bezug auf SiO_2 und Al_2O_3 , sondern namentlich auch in Hinsicht auf Eisen, CaO , K_2O und Na_2O ein großer Unterschied besteht, der dahin geht, daß unter den ariden Verhältnissen eine Anreicherung von allen Stoffen mit Ausnahme der SiO_2 stattfindet. . . . im ariden Gebiet haben sämtliche Stoffe des Granitpegmatits mit Ausnahme der SiO_2 durch den Verwitterungsvorgang einen erheblichen Zuwachs erfahren, die Alkalien aber nur eine geringe Einbuße. Im humiden Gebiet erleiden dagegen CaO und Na_2O eine starke Auswaschung, Al_2O_3 und SiO_2 bleiben nahezu gleich, und Eisen nimmt längst nicht in dem Maße wie im ariden Gebiete zu, und zwar aus dem einfachen Grunde seiner Auswaschung“.

Wenn auch E. Blanck infolge seiner großen Erfahrung im Vergleich von Bauschanalysen für die meisten Stoffe — wie besonders aus den letzten beiden wiedergegebenen Sätzen hervorgeht — die Tendenz im Verhalten bei der Verwitterung durchaus richtig erkannt hat, so könnte man doch gerade diese Gegenüberstellung heranziehen, wenn es noch eines Beweises für die Überlegenheit des neuen Darstellungsverfahrens über die älteren Vergleichsmethoden bedürfte. Bei Tonerdekonstanz spricht die Stellung der SiO_2 -Marke in beiden Wüstendiagrammen (vgl. Abb. 3a, 3b, S. 83!) klar für SiO_2 -Abfuhr, wenn auch in bescheidenem Umfange. Abfuhr haben auch im Durchschnitt die Alkalien erlitten.

Ein fundamentaler Gegensatz besteht zwischen „Braunerdeverwitterung“ und Verwitterung in der Wüste Schellal daher nur hinsichtlich CaO und des Alkaliverhältnisses, und zwar insofern, als der Kalk im humiden Klima weitgehend entfernt, bei der Wüstenverwitterung hingegen sehr stark angereichert wird und K_2O in den ägyptischen Graniten im Gegensatz zur „normalen“ Verwitterung in unseren Breiten die stärkste Einbuße von allen Elementen erfahren hat, wenn diese u. U. (siehe E. Blanck, A. Rieser und F. Heide 1925, S. 79) auch nicht ganz das Ausmaß erreicht haben mag, wie es sich aus dem R.-B. ergibt. Beide Orte gleichen sich schließlich noch hinsichtlich der Oxydation des zweiwertigen Eisens.

Mortensen (1930) geht im Anschluß an die Ausführungen von E. Blanck, A. Rieser und F. Heide in einer zusammenfassenden Darstellung der Wüstenböden auf deren Gegenüberstellung der Wüsten-



Abb. 44. „Moorzersetzung“.

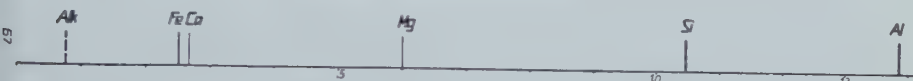


Abb. 45. „Kaolinisierung“.

verwitterung (Granit, Schellal) und der Braunerdeverwitterung ein. Er schließt sich hierbei den Ausführungen Blancks völlig an.

H. Harrassowitz (1926) gibt die Mittelwerte Stremmes für die „Kaolinisierung“ auszugsweise wieder. Er hat dabei genau so wie K. Endell (1911) nicht zusammengehörige Mittelwerte gegenüber gestellt. Er erläutert mit Hilfe dieser Zahlen seine Verwitterungsziffern:

	ki	ba	K	B
unverwittert . . .	9,0	0,9	—	—
kaolinisiert . . .	6,1	0,077	0,68	0,086

„Jetzt sehen wir an den Quotienten klar, daß Kieselsäure abgeführt worden ist, also die für Feldspäte bezeichnende Zerstörung stattgefunden hat. Deutlich wird die große Entbasung. Es sei übrigens hervorgehoben, daß die hier berechnete Umwandlung von Granit und Quarzporphyr durch Kaolinitisierung nicht so groß ist, wie bei sehr vielen Einzelbeispielen. Es scheint, daß Stremme bei seinen Berechnungen noch nicht vollständig kaolinitisierte Gesteine mit verwendet hat.“

Da auch nach dem R.-B. Al_2O_3 am stärksten angereichert worden ist, und deshalb in erster Annäherung als unverändert angesehen werden darf, kann man der Harrassowitzschen Zahl $K = 0,68$ das gleiche entnehmen wie dem R.-B., das für SiO_2 bei der Kaolinitisierung gegenüber Al_2O_3 eine Einbuße von etwa einem Drittel des ursprünglichen Gehaltes angibt. Die geringen zahlenmäßigen Unterschiede rühren daher, daß H. Harrassowitz, wie schon erwähnt, zum Vergleich

einen falschen Mittelwert für das frische Gestein benutzt hat (Verlust nach Har-rassowitz: 32 %, nach R.-B. 25 % SiO_2). Aber schon hinsichtlich der in *ba* zusammengefaßten Oxyde, CaO , Na_2O und K_2O , ist das R.-B. gegenüber den Verwitterungsziffern im Vorteil.

Nach $B = 0,086$ haben diese Oxyde im Durchschnitt 91,4 % ihres ursprünglichen Gehaltes verloren. Das R.-B. hingegen bringt einen — wenn auch nur geringen — Unterschied im Verhalten von Ca und Alk zum Ausdruck und würde, wenn die Alkalien getrennt worden wären, auch noch etwas über die Verschleibungen im K/Na-Verhältnis aussagen. Es weist schließlich darüber hinaus noch das Verhalten von Fe und Mg im Rahmen des ganzen Verwitterungsprozesses aus.

Sieht man von den bereits vorgebrachten Bedenken hinsichtlich der (nicht bekannten) Breite der Marken für die Elemente in den Diagrammen ab, kann man den drei R.-B. folgendes entnehmen.

Das Verhältnis, Si/Al hat sich entweder nicht („normale Verwitterung“) oder zu Ungunsten von Si verschoben. Vom Kalzium ist in allen drei R.-B. nur noch ein kleiner Rest des ursprünglichen Gehaltes vorhanden, etwas mehr von den Alkalien, wobei sich allerdings hinsichtlich des Verhältnisses von K:Na grundlegende Unterschiede ergeben: Bei der „normalen Verwitterung“ wird K gegenüber Na angereichert, bei der „Moorzersetzung“ ebenso wie bei der Verwitterung in der Wüste Schellal (Abb. 3a, 3b, S. 83) hingegen umgekehrt Na gegenüber K. Eisen und Magnesium sind bei der „normalen“ Verwitterung stark angereichert, bei der Kaolinisierung zu einem wesentlichen Teile herausgelöst worden, während sich bei der Moorzersetzung für Mg Zu-, für Fe hingegen Abfuhr ergibt:

Daß bei der Berechnung der drei Mittelwerte keine anderen Elemente (Mn, P, Ti, S usw.) berücksichtigt worden sind, liegt sicherlich vor allem an der Unvollständigkeit der damals (1908) zur Verfügung stehenden chemischen Analysen. Aber auch abgesehen davon wären die erhaltenen Mittelwerte mit einem so hohen Unsicherheitsfaktor⁶⁹⁾, um den sich freilich Stremme (wie die meisten Forscher bei derartigen Mittelbildungen) auch hinsichtlich der vorherrschenden Elemente nicht gekümmert hat, behaftet, daß man ihnen kaum irgend etwas Sicheres hinsichtlich des Verhaltens dieser Elemente bei der Verwitterung entnehmen könnte.

Darüber hinaus halte ich aber derartige Mittelbildungen überhaupt für verfehlt, es sei denn, daß es sich um von vornherein sehr ähnlich zusammengesetzte frische Gesteine handelt.

Um dies einzusehen, braucht man sich nur einmal an die nicht unbeträchtliche Variationsbreite einer jeden Gesteinsfamilie, in diesem Zusammenhange also der Granitfamilien zu erinnern. Die vielen „Granite“ unterscheiden sich nicht nur im Chemismus, sondern auch — und zwar z. T. ganz wesentlich — im Mineralbestand, in der Struktur

und in gewissen im allgemeinen mehr für die Technik wichtigen Eigenschaften wie Porosität, Einzelkorngröße („porphyrtartige“ Granite!) usw. Es gibt „Granite“ (einschl. der Granodiorite) mit fast 80% SiO_2 ($si \sim 500$) und wesentlich weniger als 60% SiO_2 ($si \sim 150$ bis 200), „Granite“, die nur „Spuren“ CaO und solche, die mehrere Prozente, in gewissen Ausnahmefällen 5% und noch mehr enthalten, „Granite“ mit Kali- und solche mit Natronvornmacht usw. Es gibt „Granite“ mit 10% und „Granite“ mit 50% Quarz, „Granite“ mit fast reinem Albit und andere, deren Plagioklase zur Hälfte aus Anorthit bestehen, „Granite“ mit vorherrschendem Orthoklas (Mikroklin) und solche, in denen die Kalknatronfeldspäte dominieren, „Granite“ mit Glimmer oder (und) Hornblende oder (und) Augit als dunklem Gemengteil, deren Zusammensetzung ebenfalls sehr schwanken kann.

Dazu kommt schließlich noch, daß es zur Zeit noch nicht möglich ist, den Verwitterungsgrad eines Gesteines einwandfrei zu charakterisieren, bei der Bildung eines Mittelwertes aber natürlich nur Verwitterungsprodukte mit wenigstens ungefähr gleichem Zersetzungsgrade verwandt und nicht, wie es geschehen ist, Anfangs- und Endstufen zu einem Werte vereinigt werden dürfen, der vielleicht in der Natur überhaupt nie verwirklicht zu sein braucht.

Wenn aus manchem Mittelwerte, der für eine bestimmte Verwitterungsart berechnet worden ist, dennoch allgemeinere Gesetzmäßigkeiten hervorzugehen scheinen, so nicht deshalb, weil solche Berechnungen doch eine gewisse Berechtigung besäßen, sondern deshalb, weil sich manche Elemente auch unter sehr verschiedenen äußeren Bedingungen beim Verwitterungsprozeß recht ähnlich verhalten. Es handelt sich dabei übrigens ausschließlich um Elemente mit so ausgesprochenen Veränderungen, daß selbst größere Abweichungen in der Zusammensetzung der frischen Gesteine ohne Einfluß bleiben. Die betroffenen Elemente zu erkennen, bedarf es aber keiner besonderen Mittelwertsberechnungen, sie ergeben sich vielmehr bereits aus den Bauschanalysen — wenn auch nicht mit den wahren Verlusten.

Wie dargelegt wurde, können diese nur durch die Strengsche Verlustrechnung ermittelt werden.

Da man nur in den seltensten Fällen das „konstante Oxyd“ von vornherein kennt, habe ich vorgeschlagen, an ihrer Stelle zunächst die „R.-Z.“ zu berechnen und in einem „R.-B.“ darzustellen. Ihre Brauchbarkeit und Überlegenheit über andere Darstellungsmethoden wird in der vorliegenden 1. Mitteilung an Hand von 34 Verwitterungsprofilen von Graniten und Quarzporphyren aus Deutschland nachgewiesen.

In der demnächst erscheinenden 2. Mitteilung wird das Verhalten der einzelnen Elemente in diesen Profilen auf Grund der R.-B. eingehend behandelt werden.

Anmerkungen.

¹⁾ Vorliegende erste Mitteilung ist die etwas erweiterte, im Febr. 1934 bei der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Technischen Hochschule Dresden unter dem Titel „Die Berechnungsmethoden der chemischen Verwitterung, dargestellt am Titan“ (so auch zitiert bei E. Tröger 1935, S. 291, 309; G. Großer 1935, S. 104, 116) eingereichte Dissertation des Verf.

Auch an dieser Stelle sei dem Berichterstatter, Herrn Prof. Dr. E. Rimmann, sowie dem Mitberichterstatter, Herrn Dozent Dr. E. Tröger, für so manchen wertvollen Hinweis und manche Anregung herzlichst gedankt.

²⁾ 1932, S. 146f. Ich bin damals, S. 154, bei der Verlust- (und Gewinn-) Rechnung nach Streng von den auf 0,1 genau berechneten Niggli-Werten ausgegangen. Es ist aber auf jeden Fall vorteilhafter (und auch einfacher), hierzu die Zahlen der Bauschanalysen zu benutzen, da ja doch alle gegebenenfalls zu irgendwelchen anderen zuvor ausgeführten Umrechnungen benutzten Faktoren (wie übrigens auch die Molekulargewichte) wieder herausfallen (s. 1932, S. 148).

³⁾ Vgl. u. a. M. Dittrich 1901, 1905; W. Noll 1931.

⁴⁾ M. Gschwind und P. Niggli 1931, S. 95: „*Hauptgewicht ist jedoch auf die Reihenfolge der Zahlenwerte zu legen.*“ G. Großer 1932, S. 155, 163.

⁵⁾ Vgl. G. Großer 1932, Abb. 4a bis 4d, S. 150—154; außerdem in der vorliegenden Mitteilung Abb. 5 S. 86.

⁶⁾ 1932, S. 140, habe ich zur Berechnung dieser Quotienten die zuvor auf H₂O-freie Substanz und 100,00 % berechneten Molekularprozentzahlen benutzt. Am zweckmäßigsten geht man natürlich unmittelbar von den Zahlen der Bauschanalysen aus. Je nach der „Vorbehandlung“ der Ausgangszahlen fallen die Quotienten für ein und dasselbe Oxyd verschieden hoch aus; das Verhältnis der Quotienten der verschiedenen Oxyde innerhalb eines Profils ist hingegen nicht davon abhängig.

⁷⁾ Derartige Quotienten wurden bereits berechnet von R. Lenz 1908 und K. Hummel 1931, der dabei von den H₂O[—] frei umgerechneten Analysen ausgeht. Lenz hat seine „*Vergleichszahlen*“ überhaupt nicht, Hummel seine „*Meßzahlen* der chemischen Veränderung“ unrichtig gedeutet bzw. ausgewertet, worauf es ja letzten Endes ankommt. Trotzdem stellen sie aber natürlich wegen der Verkopplung der Analysen von verwittertem und frischem Gestein einen wesentlichen Fortschritt gegenüber vielen älteren Vergleichsverfahren dar. Vgl. dazu auch G. Großer 1932, S. 134, 140f., 146, 163.

⁸⁾ In Wirklichkeit sind gerade bei dem Gneis ganz erhebliche Veränderungen vor sich gegangen: M. Gschwind (1931, S. 154) fand im *vollständig verrosteten* Verwitterungsprodukt neben *zersetzten*, vollkommen *gebräunten* Feldspäten von *schwammigem Aussehen* und *gebleichten* Biotiten mit Übergängen in *Chlorit* zahlreiche Zeolithneubildungen. Es handelt sich also um Stoffumlagerungen in ganz bedeutendem Ausmaße, wenn auch mit kürzesten Transportstrecken.

⁹⁾ Es empfiehlt sich, Profile mit besonders hohen R.-Z. doppelt darzustellen: in einem Übersichts-R.-B. mit allen R.-Z. und in einem zweiten R.-B., in dem nur die wesentlicheren Elemente berücksichtigt werden. Vgl. z. B. Profil „*Brocken*“, Abb. 26 S. 159; auch G. Großer 1936a, Abb. 3, S. 62 [Rapakivi, Laitila]. Vgl. auch Anm. 15!

¹⁰⁾ Sofern dieser „—“ 0,00 % bedeuten soll.

^{10a)} Vgl. z. B. Bs bei K. Hummel 1931, S. 481 ($Bs = alk + mg \cdot fm$).

^{10b)} Z. B. E. Tröger 1929, S. 74, 77 u. a.: $alk = k_2o + na_2o$. — M. Gschwind und P. Niggli 1931, S. 8ff.: $m = mg \cdot fm$, $f = (1 - mg) fm$, f_3 = Molekularwert

des Fe_2O_3 als FeO berechnet, f_2 = Molekularwert des FeO . — G. Großer 1932, S. 155 ff.: fe_2o_3 , feo_Σ , feo , mgo , na_2o , k_2o .

¹¹⁾ Derartige weitschweifige und meist noch reichlich unbestimmte Erklärungen finden sich in zahlreichen Arbeiten über Gesteinsverwitterung, in den ältesten wie auch noch in den modernsten.

¹²⁾ Vgl. G. P. Merrill 1897, S. 210. G. Großer 1932, S. 149! Die Berechnung der Verluste mit Hilfe der angegebenen Formel führt bedeutend rascher zum Ziele als die Reduktion der Analyse des Verwitterungsproduktes in der Weise, daß sich für das konstante Oxyd in beiden Analysen gleiche Werte ergeben, die Bildung der Differenzen und endlich die Berechnung des prozentualen Verlustes; so z. B. auch bei G. Großer 1932, S. 155! Allerdings ist es nun nicht mehr möglich, den prozentualen Verlust aller Oxyde oder einer Gruppe von Oxyden im Durchschnitt anzugeben; vgl. G. P. Merrill 1897, S. 209; E. Tröger 1929, S. 74 ff. („me“ = Σ al, fm, c, alk); G. Großer 1932, Tab. 6, S. 155; Tab. 7, S. 156; Abb. 5, S. 157 u. a. („me“).

¹³⁾ Praktisch wurde so verfahren, daß eine größere Zahl von verschiedenen Maßstäben auf gleichlange (1,10 m lange) Papierstreifen aufgetragen und zum Anlegen eines bestimmten R.-B. ein Streifen so ausgewählt wurde, daß die höchste R.-Z. unter den wichtigeren Oxyden gerade noch maßstäblich dargestellt werden konnte. Man wird also z. B. die Grundlinie des R.-B. in 130 gleiche Teile unterteilen, wenn die höchste R.-Z. 1,26 lautet, und in 290 gleiche Teile, wenn die höchste R.-Z. = 2,88. Für Einzeluntersuchungen mit wenigen R.-B. empfiehlt es sich natürlich nicht, erst derartige Maßstäbe anzulegen. Für den Schreibtisch genügt Millimeterpapier, und nur für den Druck wird man die wiederzugebenden R.-B. ungefähr gleich lang (d. h. eben meist mit verschiedenen Maßstäben) zeichnen.

¹⁴⁾ Vgl. G. Großer 1936a, S. 58f., 1936b, S. 43, 48.

¹⁵⁾ In einigen früher gezeichneten Diagrammen, wo ich versucht hatte, alle Elemente ausnahmslos zur Darstellung zu bringen, geht das Deckblatt allerdings nicht gut zu verwenden, da in diesen der „konstante“ Punkt sehr weit links liegt. Vgl. auch Anm. 9! — Weitere Deckblätter stehen Interessenten gern zur Verfügung.

¹⁶⁾ Hingegen ist es durchaus denkbar, daß K in einem Granit einmal ohne Mitwirkung sorptiver Kräfte zum widerstandsfähigsten Element wird, nämlich dann, wenn die Plagioklasse wesentlich stärker als die Orthoklasse zersetzt werden und hierbei nicht nur Ca und Na, sondern auch Si und Al weggeführt werden.

¹⁷⁾ Unter dieser Voraussetzung führt Nikiforoff die Strengsche Umrechnung durch. Der niedrigere Verlust (12,5 %), den er für Al_2O_3 angibt, rührt daher, daß mir beim Zeichnen des R.-B. die Originalarbeit noch nicht zur Verfügung stand; ich habe daher die R.-Z. an Hand der von H. Harrassowitz (1926a, S. 313) angeführten Analysenwerte berechnet, die ausgerechnet für SiO_2 und Al_2O_3 Druckfehler enthalten. (Vgl. folgende Anm.!) Nach den verbesserten R.-Z. ergibt sich ein Tonerdeverlust von 14 %.

¹⁸⁾ H. Harrassowitz gibt (1926a, S. 313) die Werte für H_2O garnicht, für SiO_2 und Al_2O_3 ungenau wieder: Im frischen Gestein 3 sind nicht 71,12 % sondern 71,42 % SiO_2 , im verwitterten Gneis nicht 14,26 %, sondern 14,62 % Al_2O_3 vorhanden. Im R.-B. sind die auf Grund der von Harrassowitz wiedergegebenen Analysenzahlen berechneten R.-Z. eingetragen: für SiO_2 ist die Änderung belanglos, für Al_2O_3 0,889 statt 0,912.

¹⁹⁾ Vgl. z. B. auch C. Backofen und H. Stremme 1911, S. 113. — Voraussetzung ist natürlich, daß das als unverändert angenommene Mineral, hier Quarz, nicht beim Verwitterungsprozeß neu gebildet wird. Es ist z. B. bekannt, daß

sich bei der Propylitisierung Quarze Neubilden. A. v. Lasaulx schließt aus der Analyse des zersetzten Granites von Lammersdorf (vgl. S. 104 vorl. Unters.) auf Neubildung von Quarz. O. Mügge beschreibt (1917) Orthoklas, der im Ackerboden weitergewachsen ist, M. Gschwind (1931) im Verwitterungsgneis von Gneisen neugebildete zeolithähnliche Mineralien (vgl. Anm. 8).

²⁰⁾ Vgl. auch M. Gschwind und P. Niggli 1931, S. 97f.: Hier wird auf dieselbe Art ein von J. van Baren (1930) untersuchtes Kalkstein-Bodenprofil behandelt: Stadium I auf den frischen Kalkstein, Stadium II auf I, Stadium III auf II bezogen. Auch dieser Vergleich ist nur unter der angeführten Voraussetzung sinnvoll. Ob wirklich bei I $\rightarrow$ II das Kalium und bei II $\rightarrow$ III das Natrium unverändert geblieben ist, erscheint zweifelhaft.

²¹⁾ Z. B. bei der manchmal außerordentlich tiefgründigen Zersetzung in den Tropen und Subtropen.

²²⁾ Schon die zahlreichen Paramorphosen zwischen Rutil, Anatas und Brookit sowie die nicht weniger häufigen Pseudomorphosen von Ti führenden Mineralien nach anderen (Leukoxen Gumbel, Titanomorphit v. Lasaulx) sind Hinweise darauf. Oft sehr hoch und dann für die Technik manchmal recht störend ist die Konzentration von größtenteils unveränderten, z. T. aber wohl auch neugebildeten Ti-Mineralien in Verwitterungsrückständen, in Kaolin, Ton, Bauxit, Laterit. — J. B. Harrison 1910, S. 554: „The constituent which appears to be the most stable under conditions of weathering is titanium oxide, especially that present in ilmenite.“ Vgl. auch G. Berg 1929, S. 166.

²³⁾ So beschreibt z. B. E. Kaiser 1923, S. 125, zersetzte Hornblenden aus einem Monchiquit aus Deutsch-Südwestafrika, in denen das Titan in einem offenbar noch nicht bekannten Mineral vorkommt (etwa in den noch wenig untersuchten Kolloidmineralien wie Xantitan, Doelterit), vielleicht aber auch nur rein sorptiv festgehalten wird. — E. Kaiser 1923, S. 134: „Untersuchungen über die Rolle des TiO_2 in diesen Verwitterungsprodukten wären sehr erwünscht.“

²⁴⁾ Daß Titan andererseits unter besonderen Umständen auch gelöst und weggeführt wird, beweisen die — wenn auch nur geringen — Ti-Gehalte in Analysen von Fluß- und besonders Mineralwässern, der manchmal unverhältnismäßig hohe Ti-Gehalt in Sinterabsätzen mancher Thermen (Wiesbaden), die schönen Titanit-, Rutil-, Anatas- und Ilmenitkristalle vieler alpiner Stufen (Titanformation), die Rutil- und Titanite in propylitisierten Gesteinen, manche der gelegentlich bekannt gewordenen Titanfavas (Hussak), der bisher einzigartig dastehende Fund von Anatas neben Zirkon in einem Opal aus Nord-Brasilien (E. Rimann 1931), sowie hin und wieder bekannt gewordene titanhaltige Tonerde-Gele (Niggli 1924, S. 688).

²⁵⁾ Beim Festlegen einer derartigen Grenze erscheint es mir nicht gerechtfertigt, alle Analysen aus der Zeit vor einem bestimmten, meist ganz willkürlich (d. h. ohne Rücksicht auf etwaige besonders einschneidende Fortschritte in der analytischen Chemie) angesetzten Jahre (Jahrhundertwende u. dgl.) von vornherein abzulehnen (E. Tröger 1929, S. 7: „... Auswahlgrundsätze, die man vielleicht vereinfachen könnte zu der Vorschrift, daß Analysen aus der Zeit vor 1900 stets als unbrauchbar bezeichnet werden müssen, solange nicht durch eine neuere Analyse ihre Richtigkeit ausnahmsweise bestätigt wird“).

Wenn natürlich auch die Genauigkeit in der Bestimmung einzelner Elemente, besonders der selteneren, sowie die Vollständigkeit der Analysen in den letzten Jahrzehnten z. T. ganz erheblich zugenommen hat, so gibt es doch auch manchen älteren Analytiker, dessen Ergebnisse man ohne Bedenken, zum mindesten aber für eine erste Orientierung, auch heute noch verwenden darf. In ähnlicher Weise hat sich neuerdings auch L. Koch ausgesprochen (1936, S. 221):

„Man wird . . . die Genauigkeit der Angaben älterer Analytiker . . . nicht grundsätzlich in Zweifel ziehen dürfen, wenn es sich um zuverlässige Analytiker handelt, von denen wir die besten Leistungen erwarten dürfen, die mit den damals zur Verfügung stehenden Methoden und Hilfsmitteln zu erreichen waren.“

Im übrigen sind ja auch nach 1900 ab und zu einmal wenig Vertrauen erweckende Analysen veröffentlicht worden!

²⁶⁾ Vgl. G. Großer 1936b, S. 38.

²⁷⁾ Die frischen Gesteine sind dabei immer mit der Bezeichnung der Originalmitteilung wiedergegeben worden, d. h. ohne Rücksicht darauf, ob das betr. Gestein auch heute noch so benannt würde. Eine Nachprüfung des Mineralbestandes wäre ja auch nur in den seltensten Fällen möglich gewesen. — Gleichzeitig mit den Graniten werden eine Reihe von Gneisen von nicht rein magmatischer Herkunft behandelt.

²⁸⁾ *Kursiv* unter den R.-Z. des betr. Gesteins!

²⁹⁾ Deshalb sollte man auch ältere Analysen von Verwitterungsprodukten mit an sich ungenügenden Analysensummen nicht von vornherein ablehnen.

³⁰⁾ Vgl. G. Großer 1936a, Tab. 1a, 1b, 2a, 2b; sowie 1936b, S. 44:

frisches Gestein				R.-Z.
		bis	$\frac{1}{3} \%$	(1,37)
über	$\frac{1}{3} \%$	„	$2\frac{1}{2} \%$	1,37
„	$2\frac{1}{2} \%$	„	10 %	1,37
„	10 %			1,37

³¹⁾ E. Tröger 1928, S. 75. G. Großer 1931, S. 327; 1932, S. 145f, 161f; 1936a, S. 73, 82 (Anm. 26).

³²⁾ Vgl. Fr.-E. Klingner 1929, S. 374; 1932, S. 471. G. Großer 1931, S. 327f.; 1932, S. 164ff., 168, 175; 1936a, S. 73; 1936b, S. 40, 43.

³³⁾ Vgl. G. Großer 1936a, S. 80 [Anm. 13], 88.

³⁴⁾ Aus dem Bleichsand wurden 1,01 %, dem Ortstein 5,82 % und dem darunterliegenden Granitgneis 5,17 % SiO_2 herausgelöst. Da also bereits ein Teil der Kieselsäure des (allerdings nicht mehr frischen) Granites in HCl löslich ist und auch aus Untersuchungen anderer Forscher hervorgeht, daß selbst völlig frische Feldspäte und Glimmer von Salzsäure angegriffen werden, scheint mir die (an sich ja verhältnismäßig geringe) Löslichkeit der Kieselsäure der Bleichzone ohne Bedeutung für die Beantwortung der Frage, ob und in welchem Grade SiO_2 unter der Einwirkung von Humuslösungen aus der Bleichzone weggeführt wird.

³⁵⁾ Die R.-Z. wurden mit den auch bei Harrassowitz 1926b, S. 141 wiedergegebenen, von Rühle H_2O^- -frei umgerechneten Analysen berechnet. Auch G_1 wird in der umgerechneten Form angeführt. H_2O^+ lautet bei G_3 nicht, wie Harrassowitz angibt, 4,61 %, sondern 3,61 %, SiO_2 bei L_{1f} nicht 32,65 %, sondern 32,56 %.

³⁶⁾ Vgl. dazu E. Tröger 1935, S. 47, Nr. 85, Normalgranit: „Aus dem modalen Feldspatverhältnis Orth: Plag = 2:3 würde ein Modalverhältnis Orth: Plag = 4:3, wenn nicht Biotit, sondern Hornblende gebildet worden wäre.“

³⁷⁾ Vgl. G. Großer 1936a, S. 68. Hier wurde aus drei Siebfractionen, deren Mengenverhältnis Blanck und Giesecke angegeben hatten, die Analyse des gesamten Gesteins berechnet und dann das zugehörige R.-B. gezeichnet (4. Diagramm der Abb. 12).

³⁸⁾ Vgl. auch G. Großer 1936a, S. 79, Anm. 5!

³⁹⁾ Es ist grundsätzlich wünschenswert, daß zunächst einmal eine jede Analyse in der ursprünglichen Form wiedergegeben wird, nicht nur, weil die tatsächlich gefundene Summe interessiert, sondern auch, weil sich erfahrungsgemäß bei derartigen Umrechnungen gelegentlich Fehler einschleichen, die ohne Kenntnis der Originalanalysen nicht nachzuweisen sind.

⁴⁰⁾ Ich habe schon an anderer Stelle (1936a, S. 79, Anm. 5) darauf hingewiesen, daß man aus der Gleichheit oder Ähnlichkeit von Verwitterungsprodukten nicht auf gleiche oder ähnliche Verwitterungsabläufe schließen darf, da verschiedene Verwitterungsarten bei verschiedenen Ausgangsgesteinen u. U. einmal zu ähnlichen (End- oder Zwischen-)Produkten führen können.

⁴¹⁾ Im R.-B. dargestellt bei G. Großer 1936a, S. 73, Abb. 23. Beim Vergleich dieses mit denjenigen für die Zersetzung des Luisenburgergranites ergeben sich weitgehende Unterschiede.

⁴²⁾ Dargestellt in Abb. 14 S 121. Auch dieses Diagramm weicht von denjenigen für die Luisenburger gänzlich ab.

⁴³⁾ Vgl. R.-B. „d“ der Abb. 24 bei G. Großer 1936a, S. 73! „c“ betrifft den ungeschlämmten Ton (soil).

⁴⁴⁾ Vgl. H. Harrassowitz 1926a, S. 326f.; G. Großer 1932, S. 166f.

⁴⁵⁾ Vgl. auch G. Großer 1936a, Abb. 11, S. 67!

⁴⁶⁾ Vgl. G. Großer 1936a, S. 73, Abb. 24. (Siehe auch Anm. 43!)

⁴⁷⁾ In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß sich das R.-B. auch recht gut zur Verfolgung von Veränderungen der Gesteine eignet, die nicht durch Verwitterung hervorgerufen werden. In der 3. Mitteilung zur vorliegenden Untersuchung wird dies u. a. gerade auch an Reinischen Analysen von gequetschten Graniten und Diabasen gezeigt werden.

⁴⁸⁾ S. 210: „... an increase in the magnesia, the letter probably an error in determination.“

⁴⁹⁾ Vgl. E. Tröger 1935, S. 344, Nr. 29.

⁵⁰⁾ Vgl. z. B. die Zusammenstellungen im Handbuch der Bodenlehre, Bd. 1; bei H. Rosenbusch und A. Osann 1923, S. 110; E. Tröger 1935, S. 346 u. a.

⁵¹⁾ Von Verkieselung sollte man nur sprechen, wenn tatsächlich (zugeführte oder durch Zersetzung der Silikate freigewordene) SiO_2 in dem betr. Gestein abgeschieden worden ist; eine bloße Anreicherung von SiO_2 durch Abfuhr anderer Oxyde ist keine Verkieselung. — Vgl. auch G. Großer 1936b, Anm. 2 und M. Müntz 1910, S. 25 (Ems 1876).

⁵²⁾ Vgl. die Bemerkung dazu bei Profil *Schönberg b. Waldheim* vorliegender Arbeit!

⁵³⁾ Siehe die Bemerkung hierzu bei Profil *Waldheim*, S. 169.

⁵⁴⁾ Hazard bemerkt dazu: „Beim Ackerboden habe ich das Mangan nicht besonders bestimmt. Die geringe Menge, welche vorhanden war, befindet sich bei dem eingeschlagenen Gange der Analyse beim Eisenoxyd und etwas davon vielleicht noch bei der Talkerde.“

⁵⁵⁾ Die Untersuchung von Bräuhäuser, auf die K. Endell in diesem Zusammenhange (1909, S. 495) hinweist (auch 1911, S. 19) ist nicht in den „Jahresheften des Vereins für Vaterländische Naturkunde Württembergs“, 64. Jahrg., 5, 17, 1908, direkt erschienen, sondern als Nr. 4 der „Mitt. der geolog. Abt. des Württemb. Statist. L.-A.“, die den „Jahresheften“ beigegeben wurden. Vgl. auch H. Ries 1911, S. 59!)

⁵⁶⁾ Vgl. die diesbezügl. Ausführungen bei dem Profil „Luisenburger“ (S. 163).

⁵⁷⁾ Hier wird auch die Analyse des Sauerlings selbst mitgeteilt.

⁵⁸⁾ Bei der Umrechnung selbst sind Stremme einige Fehler unterlaufen:

in Ia ergeben 5,20 % K_2O die molekulare Verhältniszahl 0,385 und nicht 0,55, 71,67 % SiO_2 die Zahl 8,30 und nicht 6,5!

In der Originalmitteilung steht bei der Umrechnung auf wasserfreie Substanz ein Druckfehler: bei B muß es heißen 70,94 % SiO_2 statt, wie angegeben, 70,04 %. Auch in der Arbeit aus dem Jahre 1912 steht für 70,94 der unrichtige Wert 70,07 %.

⁵⁹⁾ 1924 empfiehlt H. Stremme in einer Arbeit über „Die Verwendung der Bauschanalysen klastischer Gesteine zu geologischen Vergleichen“ diese Umrechnung ganz besonders für Vergleiche von Sedimenten untereinander. Merkwürdigerweise wird hier auf einmal Fe_2O_3 herausgenommen und der Wert dafür ohne jede Umrechnung, sogar ohne Berücksichtigung des Molekulargewichts, angegeben: Das Eisen ist „... am besten besonders, ohne Beziehung zum Nenner Al_2O_3 aufzuführen ... und zwar nicht in der Molekularzahl, sondern in der gewichtsprozentischen Angabe als Fe, ...“ (S. 28). In gleicher Weise sollen FeS_2 , TiO_2 , MnO , die organische Substanz und die etwa angegebenen übrigen Oxyde behandelt werden. Die Begründung für diese Abweichungen ist ganz gewiß nicht stichhaltig.

⁶⁰⁾ So auch Stremme selbst, z. B. (1917a) [gleich auf derselben Seite 75, auf der die Verhältniszahlen für den Gießhübler Granit wiedergegeben werden], bei der wasserfrei berechnet angeführten Analyse des Zinnwalder Quarzporphyrs und eines seiner Umwandlungsprodukte. (Vgl. vorliegende Untersuchung Tab. 23, S. 182!)

⁶¹⁾ Die Analysensumme lautet nicht, wie Harrassowitz angibt, 99,48 %, sondern 99,79 %.

⁶²⁾ Er beruft sich dabei auf „Doelter, Handbuch der Mineralchemie 2, 75, 1914“. — Abgesehen davon, daß die Jahreszahlen unrichtig (1917) und der Band ungenau (II₂) angegeben ist, wurde der betreffende Teil von H. Stremme bearbeitet.

⁶³⁾ Dasselbe gilt — vielleicht sogar noch in erhöhtem Maße — von den Verwitterungsprodukten des Wachebergbasaltes, die ich 1932 (S. 159, Abb. 7; S. 162, Abb. 8) ebenfalls in einem derartigen „Verlustdiagramme“ vereinigt habe.

⁶⁴⁾ Auf die Darstellung der Mylonitisierung von Gesteinen mit Hilfe der R.-B. werde ich in der 3. Mitteilung näher eingehen.

⁶⁵⁾ Vgl. dazu die Anmerkung E. Trögers S. 83: „Gießhübl ist ein kalter Säuerling. Trotzdem sei es gestattet, seine Wirkung als Hydrothermal-Metamorphose im weiteren Sinne zu bezeichnen, da seine Kohlensäure als letzte Exhalation magmatischer Intrusivgesteine aufzufassen ist.“

⁶⁶⁾ Das 1. R.-B. ist versehentlich mit „IV“ statt mit „VI“ bezeichnet worden.

⁶⁷⁾ Hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit von Grundmasse und Einsprenglingen gibt es keine Regel, bald wird jene, bald werden diese zuerst angegriffen.

M. Geldmacher (1887, S. 7): „Die Feldspäte ... verwittern meist früher als die Grundmasse, bisweilen auch umgekehrt, doch kommt dies nur beim älteren Porphyry und beim Orthoklas vor.“

K. Dalmer (1890, S. 26) führt die tiefgehende Zersetzung mancher Porphyre des Zinnwald-Altenberger Gebietes auf einen reichlichen Gehalt an Feldspateinsprenglingen zurück. (Siehe Profil „Zinnwald“ S. 183!)

Vgl. weiterhin Sprechsaal 40, S. 465, 1907 (Ref. über V. Selle 1907) über die Einsprenglinge im Halleschen Quarzporphyr und zahlreiche andere Forscher.

⁶⁸⁾ Vgl. G. Großer 1932, S. 140: „... , daß man aus den Bauschanalysen nur beträchtlichere Wegfuhr und bedeutendere Anreicherung der Oxyde als solche feststellen kann, ...“

⁶⁹⁾ Vgl. die Ausführungen zu Tab. 3a, S. 83, Tab. 3b, S. 84 und den Abb. 3a und 3b, S. 83!

Literaturverzeichnis.

- A** Aarnio, B., siehe H. Stremme und B. Aarnio 1911. — Aarnio, B. und H. Stremme, Zur Frage der Bodenbildung und Bodenklassifikation. *Agrogeolog. Meddelanden* 17, 1924. — Alaschewski, G., siehe Milch, L. und Alaschewski, G. 1925. — Albert, R. Regenfaktor oder NS-Quotient? *Chemie der Erde* 4, 30, 1930. — André, Jul., Studien über die Verwitterung des Granits. München 1866, B S. 43. [Ref.: N. Jahrb. f. Min. 1867, S. 210.] — Backofen, C. und Stremme, H., Das Verhalten des Teplitzer Quarzporphyres unter dem Moor bei Zinnwald. Sprechsaal 44, 112, 1911. — van Baren, J., Vergleichende mikroskopische, physikalische und chemische Untersuchungen von einem Kalkstein- und einem Löß-Bodenprofil aus den Niederlanden. *Mitt. d. Geolog. Inst. d. Landbouwhoogeschool in Wageningen (Holland)* 16, 70, 1930. — Behrend, Fr. und G. Berg, *Chemische Geologie*. Stuttgart 1927. — van Bemmelen, J. M., Die verschiedenen Arten der Verwitterung der Silikatgesteine in der Erdrinde. *Z. anorg. Chemie* 66, 347f., 1910. — Berg, G., siehe Behrend, Fr. und G. Berg 1927. — Derselbe, *Geochemie*, 1929. — Derselbe, Das Vorkommen der chemischen Elemente auf der Erde. 9, 68, 1932. — Beyschlag, F., Krusch, P. und Vogt, J. H. L., Die Lagerstätten der nutzbaren Mineralien und Gesteine. 2. *Erzlagerstätten* 2, 2. Aufl., S. 598, Stuttgart 1921. — Bischof, G., *Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie*. 1. Auflage; 1. Bd., 1847; 2. Bd., 1. Abt., 1851; 2. Abt., 1855; 3. Abt., 1855 [Ref.: N. Jahrb. f. Min. 1856, S. 211]. 2. Auflage: 1. Bd., S. 699, 672, 1863; 2. Bd., S. 344, 418 u. a., 1864; 3. Bd., S. 314ff., 1866; Supplement (herausg. von F. Zirkel) S. 71ff., 1871. — Derselbe, Briefliche Mitteilung an v. Leonhard über Ebelmens Abhandlung von den Zersetzungs-erzeugnissen der Silikate. *N. Jahrb. f. Min.* 1847, S. 714. — Blanck, E., *Chemische Verwitterung*. E. Blanck, *Handbuch der Bodenlehre* 2, 191, 217 u. a., 1929. — Derselbe, Überblick über die historische Entwicklung der Bodenlehre. E. Blanck, *Handbuch der Bodenlehre* 3, 11, 1930. — Derselbe, Die hauptsächlichen Bodenkonstituenten, ihre Natur und Feststellung. E. Blanck, *Handbuch der Bodenlehre* 7, 1, 1931. — Derselbe, Über Granitverwitterung vom Schenkenberg bei Lindenfels im Odenwald. *Chemie der Erde* 7, 553, 1932. — Blanck, E. und Keese, H., Über sogenannte Kaolinitisierung eines Granits unter Rohhumusbedeckung im Schwarzwald. *Chemie der Erde* 4, 38, 1930. — Blanck, E. und v. Oldershausen, E., Über die Verwitterung von Andesit auf Java. *Chemie der Erde* 7, 426, 1932. — Blanck, E. und Pasarge, S., unter Mitwirkung von A. Rieser und F. Heide, Die chemische Verwitterung in der ägyptischen Wüste. *Abhandl. a. d. Gebiete d. Auslandskunde d. Hamburgischen Universität* 17, 75, 79ff., Hamburg 1925. — Blanck, E. und Petersen, H., Über die Verwitterung des Granits am Wurmberge bei Braunlage im Harz, zugleich ein Beitrag zur Frage nach der Bedeutung des van Bemmelen-chen Verwitterungssilikates für die Kennzeichnung von Bodentypen und Verwitterungsarten. *Journal f. Landwirtschaft* 71, 181ff., Berlin 1924. — Blanck, E. und Rieser, A., Über die chemische Veränderung des Granites unter Moorbedeckung. *Chemie der Erde* 2, 29, 32f., 41, 43, 45, 1926. — Bräuhäuser, Manfr., Über Vorkommen von Phosphorsäure im Buntsandstein und Wellengebirge des östlichen Schwarzwalds. *Mitteil. Geolog. Abt. württ. Stat. L.-A.* 4, 1907. — C Busse, P., Die Adolfschütte. *Thonindustriezeitung* 18, 842, 1894. — Correns, C. W., Über einen Basalt vom Boden des atlantischen Ozeans und seine Zersetzungsrinde. *Chemie der Erde* 5, 76, 1925. — Dalmer, K., Erläuterungen zur geologischen Spezialkarte von Sachsen. Blatt 119, Altenberg-Zinnwald, 1890,

S. 24, 2. Aufl. von C. Gäbert 1906, S. 24. — Dammer, Br., siehe Weißermel, W. und Gen. 1909. — Dannenberg, A. und Holzapfel, E., Die Granite der Gegend von Aachen. Jahrb. Preuß. Geol. L.-A. f. 1897 18, 13, Berlin 1898. — E. Danzig, siehe E. Dathe 1879. — Derselbe, siehe J. Lehmann 1879. — Dathe, E., Erläuterungen zur geolog. Karte von Sachsen. Blatt 66. Waldheim-Böhrigen 1879, 2. Aufl. revid. v. E. Danzig 1899, S. 19. — Dengler, A., siehe Schubert, H. und Dengler, A. 1909. — Dittrich, M., Über die chemischen Beziehungen zwischen den Quellwässern und ihren Ursprungsgesteinen. Mitt. Bad. Geol. L.-A. 4, 202, 205, 1903 (1901a). — Derselbe, Chemisch-geologische Untersuchungen über „Absorptionserscheinungen“ bei zersetzten Gesteinen I. Mitt. Bd. Geol. L.-A. 4, 339, 1903 (1901b). — Derselbe, Chemisch-geologische Untersuchungen über „Absorptionserscheinungen“ bei zersetzten Gesteinen II. Mitt. Bd. Geol. L.-A. 5, 1, 1905 (1905a). — Derselbe, Chemisch-geologische Untersuchungen über „Absorptionserscheinungen“ bei zersetzten Gesteinen. Z. anorg. Chemie 47, 152, 1905 (1905b). — Doelter, C., Konstitution der Silicate. C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie 2, I. 74, 79, 83 ff., 1914. — Drescher-Kaden, F. K., Über eine Integrationseinrichtung mit elektrischer Zählung. Fortschr. Min., Krist. u. Petr. 20, 37, 1936. — Ebelmen, L., Recherches sur les produits de la décomposition des espèces minérales de la famille des silicates. Ann. d. mines (4) 7, 23, 1845 [Ref.: N. Jahrb. f. Min. 1845, S. 701 und 1847, S. 211; vgl. auch: G. Bischof 1847!]. — Endell, K., Beiträge zur Kenntnis der Porzellanerde. Das Verhalten der Phosphorsäure bei der Kaolinisierung. Sprechsaal 42, 495, 1909. — Derselbe, siehe Stremme, H. und Endell, K. 1910. — Derselbe, Über die chemische und mineralogische Veränderung basischer Eruptivgesteine unter Mooren. N. Jahrb. f. Min., Beil.-B. 31, 1, 1911. — Erdmannsdörffer, O. H., Beiträge zur chemisch-petrographischen Kenntnis des Brockenmassives. Jahrb. Preuß. Geol. L.-A. 27, 432, Berlin 1906. — Derselbe, Erläuterungen zur geologischen Karte von Preußen. Bl. Elbingerode, S. 26, Berlin 1926. — Fuchs, C. W. C., Der Granit des Harzes und seine Nebengesteine. F. N. Jahrb. f. Min. 1862, S. 769, 775, 782, 821, 856. — Gäbert, C., siehe K. Dalmer G 1906. — Gagel, C. und Stremme, H., Über einen Fall von Kaolinbildung im Granit durch einen kalten Sauerling. Zbl. f. Min. 1909, S. 427, 467 [Ref.: Sprechsaal 43, 78, 1910]. — Ganssen, Rud. und Utescher, K., Die Auswertung der Untersuchungsergebnisse der Tonschiefer- und Crauwackenböden von Madfeld und Brilon. Mitt. Labor. Preuß. Geol. L.-A. 20, 1934. — Geldmacher, M., Beiträge zur Verwitterung der Porphyre. Diss. Erlangen 1889. — Großer, G., Der Verwitterungsverlauf eines Basaltes aus der Oberlausitz. Fortschr. Min., Krist. u. Petr. 16, 71, 1931. — Derselbe, Die Verfahren zur Berechnung und graphischen Darstellung der chemischen Gesteinsverwitterung. I. Mitteilung über den Basalt des Wacheberges bei Taubenheim a. d. Spree. Chemie der Erde 7, 130, 502, 1932. [Ref.: H. Harrassowitz, N. Jahrb. f. Min. 1933 II, S. 139]. — Derselbe, Flözbrandgesteine im Bahneinschnitt bei Oberau, Sa. Sitzungsber. u. Abh. Naturw. Ges. Isis Dresden, Jahrg. 1933/34. S. 96, Dresden 1935. — Derselbe, Die „nordische Verwitterung“. Z. f. Bodenkunde u. Pflanzenernährung 1 (46), 57—88, Berlin 1936 (1936a). — Derselbe, Ein einfaches Verfahren zur Darstellung der Veränderungen im Chemismus der Gesteine durch die Verwitterung. Fortschr. Min., Krist. u. Petr. 21, 37, Berlin 1937 (1936b). — Grout, F. F., Rock sampling for chemical analysis. Am. Journ. Sc. 24, 394, 1932. — Grubenmann, H. und Niggli, P., Die Gesteinsmetamorphose 1, 1924. — Gschwind, M. und Niggli, P., Untersuchungen über die Gesteinsverwitterung in der Schweiz. Beiträge zur Geologie d. Schweiz. Geotechn. Ser. 17, Zürich 1931

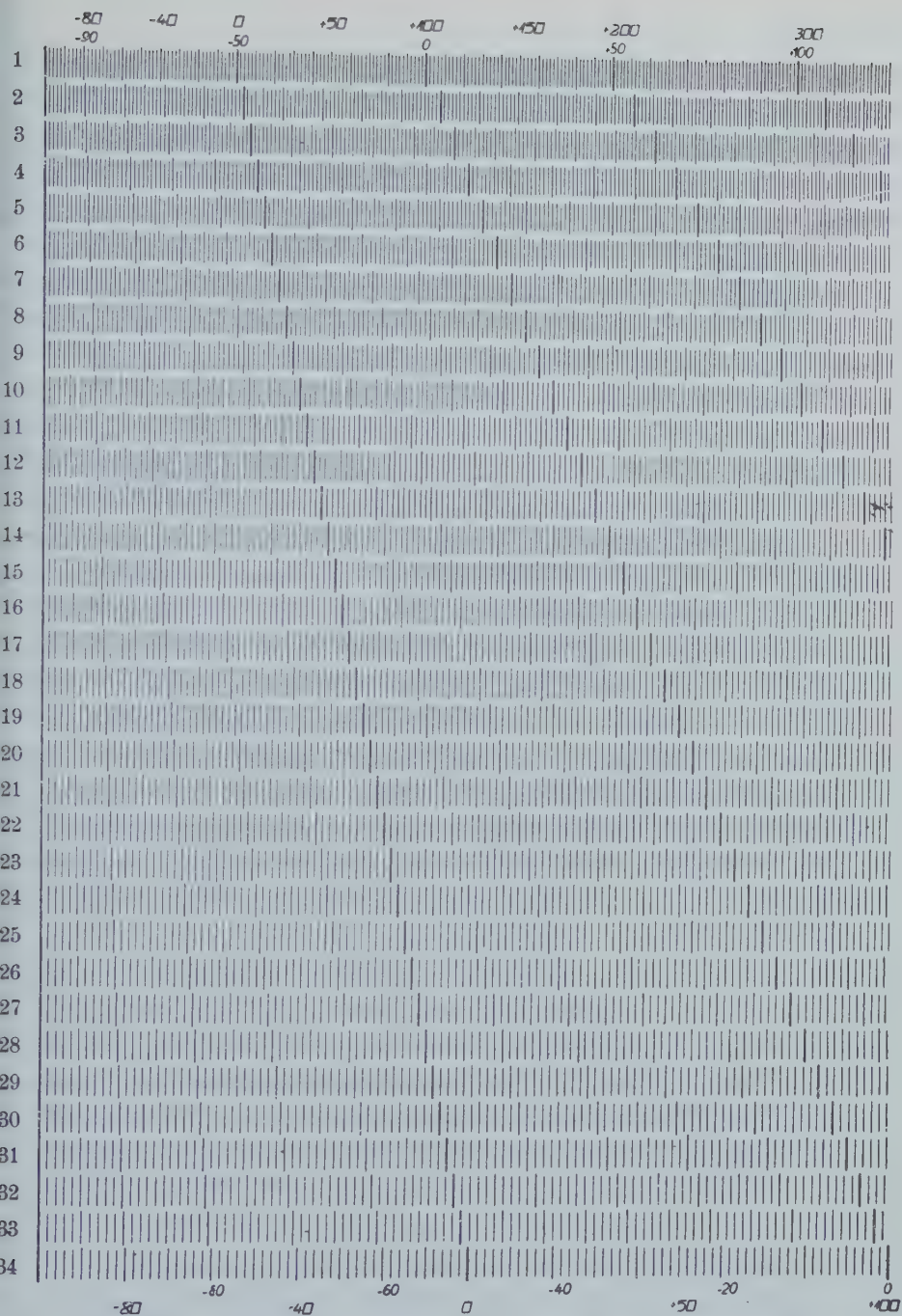
- [Teil 1, 2, 3 (S. 1—77, 128—131, Tafel I—V) sind zugleich Diss. von M. Gschwind].
- H** — Hähnel, O., Beitrag zur Frage der Kaolinbildung. Journ. f. prakt. Chemie, N. F. 78, 280—284, 1908. — Derselbe, Beitrag zur Frage der Kaolinbildung Sprechsaal 42, 315, 1909 (wörtlicher Abdruck aus Journ. f. prakt. Chemie 78, 1908). — Hagiwara, T., Über den Übergang von Hydratwasser in Absorptionswasser bei mechanischer Zerkleinerung von Kristallhydraten. N. Jahrb. f. Min. 1925, I, 472. — Harrassowitz, H., Die Stellung der Kaolin- und Lateritböden. 4. Internat. Bodenkundl. Kongreß in Rom, Mai 1924, 3, 358, Rom 1926. — Derselbe, Laterit, Material und Versuch erdgeschichtlicher Auswertung. Fortschr. Geol. u. Paläont. IV, 4, Berlin 1926 (1926a). — Derselbe, Studien über mittel- und südeuropäische Verwitterung. (Klima- und Verwitterungsfragen, 3. Teil). Geol. Rundsch., Sonderbd. 1926. (Steinmann-Festschrift) S. 122—210, 1926 (1926b). — Derselbe, Gelberde oder Gelblehm. E. Blanck, Handbuch der Bodenlehre 3, 189, 1930 (1930a). — Derselbe, Fossile Verwitterungsdecken. E. Blanck, Handbuch der Bodenlehre 4, 248, 1930 (1930b). — Derselbe, Tropische Braun- und Rotlehme. E. Blanck, Handbuch der Bodenlehre 3, 376, 1930 (1930c). — Derselbe, Silicium, Aluminium, Eisen im Wechsel der Verwitterungsvorgänge. Z. angew. Chemie 43, 185, 1930 (1930d). — Derselbe, Ein badischer Granit-Kaolinit. Bad. Geol. Abh. 3, 96, 1931. — Harrison, J. B., The residual earths of British Guiana commonly termed „laterite“. Geol. Magaz. (5) 7, 439, 488, 553, 1910. — Hazard, J., Chemisch-physikalische Untersuchungen über die Bildung der Ackererde durch Verwitterung. Landw. Versuchsst. 24, 225—251, 1880. — Heide, F., siehe Blanck, E. und Passarge, S., 1925. — Heim, Alb., Über die Thongesteine, ihre Entstehung und ihr Vorkommen. Thon-industriell. 18, 781, 1894. — Helbig, M., Ortsteinbildung im Gebiete des Buntsandsteins. Zeitschr. Forst- u. Jagdwesen 1903, S. 273. — Derselbe, Über Ortstein im Gebiete des Granits. Naturw. Z. Forst- u. Landwirtschaft 7, 1—8, Stuttgart 1909. — Hibs, J. E., Über Quarz- und Granitporphyr von Teplitz in Nordböhmen. Min. Petr. Mitt. 39, 320, 1928. — Hilger, A. und Lampert, K., Über Verwitterungsprodukte des Granits von der Luisenburg im Fichtelgebirge. Landw. Versuchsstat. 33, 161, 1887. — Holzapfel, E., siehe Dannenberg, A. und Holzapfel, E. 1898. — Hummel, K., Grünerden Südtirols und sonstige halmyrolitische Eisensilikate. Chemie der Erde 6, 481, 1931. — Hussak, E., Über ein neues Perowskitvorkommen in Verbindung mit Magnet Eisenstein von Catalão, Staat Goyaz, Brasilien. N. Jb. Min. 1894, II, 300. — Derselbe, Mineralogische Notizen aus Brasilien. 3. Über Hamilit aus diamantführenden Sanden von der Serra de Congohas bei Diamantina, Minas, Brasilien. Ann. K. K. Naturhist. Hofmus. Wien. 19, 93, 1904. — Derselbe, Mineralogische Notizen aus Brasilien. 9. Ein Beitrag zur Kenntnis der sog. Favas der brasilianischen Diamantsande (A. Titanoxydfavas). Min. Petr. Mitt. 18, 335, Wien 1899. — Jakob, J., Anleitung zur chemischen Gesteinsanalyse. Sammlung naturwissenschaftl. Praktika 15, 78, Berlin 1928. — Jenny, H., Behavior of potassium and sodium during the process of soil formation. University of Missouri. Agricult. Exp. Stat. Research Bull. 162, Columbia 1931. — Johannsen, A., A descriptive Petrography of the igneous rocks. 2, 210, 213, 218, 345, 1932. — Kaiser, E., Kaolinisierung und Verrieselung als Verwitterungsvorgänge in der Namibwüste. Z. Krist. 58, 125, 1913. [Ref. u. a.: Kolloidz. 33, 313, 1923.] — Derselbe, Lehrbuch der Allgemeinen Geologie I, 6. Aufl., S. 350, 393, 1921; II. 7. u. 8. Aufl., S. 427, 1923. — Keese, H., siehe Blanck, E. und Keese, H. 1930. — Keilhack K., Lehrbuch der Grundwasser- und Quellenkunde 1. Aufl. S. 383 1912; 2. Aufl., S. 414, 1917; 3. Aufl., S. 349, 1935. — Klingner, Fr. E., Ein sialitisches Ver-

witterungsprofil der Jurazeit aus Oberösterreich. Z. Deutsch. Geol. Ges. 81, 369, 1929 [Ref.: N. Jahrb. f. Min. 1930 II, S. 755]. — Derselbe, Das jurassische Siallitprofil von Winetsham in Oberösterreich. Kritische Bemerkungen zu der Kritik von H. Harrassowitz. N. Jahrb. f. Min. Abt. B., Beil.-B. 67, 469, 1932. — Koch, Leo, Schlackenforschung als Grundlage der Erforschung petrologischer Probleme. 1. Teil. Entwicklung und methodische Grundlagen. Fortschr. Min., Krist. u. Petr. 20, 221, 1936. — Kühn, B., siehe Weißermel, W. und Gen. 1909. — Lampert, K., siehe Hilger, A. und Lampert, K. 1887. — Lang, R., Die Verwitterung. Fortschr. Min., Krist. u. Petr. 7, 175, 1922. — Derselbe, Über die Bildung von Roterde und Laterit. 4. Intern. Bodenk. Kongr. Rom 1924. 2, 661, Rom 1926. — Larsen, E. S. and Miller, Fr. S., The Rosiwal Method and the modal determination of rocks. The Americ. Mineralogist 20, 260, 1935. — v. Lasaulx, A., Der Granit unter dem Cambrium des hohen Venn. Verh. naturhist. Ver. preuß. Rheinl. u. Westf. 41, 428, 442, Bonn 1884. — Laube, L. Gust. C., Die geologischen Verhältnisse des Mineralwassergebietes von Gießhübl-Sauerbrunn. S. 28 ff., 1898. — Laufer, E., Beiträge zur Basaltverwitterung. Z. Deutsch. Geol. Ges. 30, 95, 1878. — Lazarevic, M., Die Propylitisierung, Kaolinisierung und Verkieselung und ihre Beziehung zu den Lagerstätten der propylitischen jungen Gold-Silbergruppe. Z. prakt. Geol. 21, 345—362, 1913. — Lehmann, J., Erläuterungen zur geolog. Karte von Sachsen. Blatt 77. Mittweide-Taura 1879, 2. Aufl. revid. v. E. Danzig, 1905, S. 38. — Leith, C. K. und Harder, E. C., The iron ores of the Iron Spring District. Southern Utah. Bull. 338 Unit. Stat. Geol. Surv. House Doc. 733, S. 1—102, Washington 1908. — Lele, Y., Beiträge zur Gesteinskunde von Minas Geraes (Brasilien). Diss. Dresden 1933, S. 6, 17. — Lemberg, J., Über Silikatumwandlungen. Z. Deutsch. Geol. Ges. 28, 519, 596, 1876. — Lenz, R., Chemische Untersuchungen über Laterit. Diss. Freiburg 1908. [Ref.: Sprechsaal 43, 671, 1910.] — Linck, G., Über den Chemosmus der tonigen Sedimente. Geol. Rundsch. 4, 289, 1913. — Mead, W. J., M Bauxite Deposits of Arcansas. Econ. Geol. 10, 28, 1915. — Meigen, W., Laterit. Geol. Rundsch. 2, 202, 1911. — Merrill, G. P., Disintegration of the granitic rocks of the District of Columbia. Bull. Geol. Soc. Amer. 6, 323, Rochester 1895. — Derselbe, A Treatise on rocks, rockweathering and soils. 1. Aufl., 1896, Neudr. 1904; 2. Aufl. 1906, Neudrucke 1913, 1921. — Milch, L. und Alaschewski, G., Über Verwitterungsvorgänge an Melaphyren des Waldenburger Berglandes. Min. Petr. Mitt. 38, 309, 1925. — Miller, Fr. S., siehe Larsen, E. S. and Miller, Fr. S. 1935. — Mügge, O., Das Weiterwachsen von Orthoklas im Ackerboden. Zbl. Min. 1917, S. 121. — Müller, Wilh., Untersuchungen über das „Grundgebirge“ der Insel La Gomera (Canaren). Chemie der Erde 4, 386, 394, 1930. — Müntz, M., Ortsteinstudien im oberen Murgtal (Schwarzwald). Mitt. Geol. Abt. württ. Stat. L.-A. 8, Stuttgart 1910. — Niggli, P., N Lehrbuch der Mineralogie. I. Allgemeine Mineralogie, 1924. — Derselbe, siehe Grubenmann, U. und Niggli, P. 1924. — Derselbe, Die chemische Gesteinsverwitterung in der Schweiz. Schweiz. Min. Petr. Mitt. 5, 322, 1925. — Derselbe, siehe Gschwind, M. und Niggli, P. 1931. — Nikiforoff, A., Zur Frage der Verwitterung der Gesteine unter Mitwirkung der Humusstoffe. Žurnal opitnoj agronomii. (Russ. Journ. f. experiment. Landwirtschaft) 9, S. 362, 372, 385, 1908. — Niklas, H., Chemische Verwitterung der Silikate und Gesteine. S. 74—76, 1912 (1912a). — Derselbe, Untersuchungen über den Einfluß von Humusstoffen auf die Verwitterung der Silikate. Diss. München 1912. [Vgl. II. Kapitel in 1912a.] (1912b). — Derselbe, Einteilung der Böden auf geologisch-petrographischer Grundlage. E. Blanck, Handbuch der Bodenlehre 4, 5, 1930 (1930a). — Der-

- selbe, Die Entstehung und Ausbildung der Mineralböden auf geologisch-petrographischer Grundlage. E. Blanck, Handbuch der Bodenlehre 4, 51, 1930 (1930b). — Noll, W., Über die Bildungsbedingungen von Kaolin, Montmorillonit, Sericit, Pyrophyllit und Analcim. Mineralog. Petrogr. Mitt. 48, 210, 1936.
- O — v. Oldershausen, E., siehe Blanck, E. und Oldershausen, E. v.,
- P 1932. — Osann, A., siehe Rosenbusch, H. 1923. — Passarge, S., siehe Blanck, E. und Passarge, S. 1925. — Picard, E., siehe Weißermerl, W. und Gen. 1909. — Petrik, L., Über die ungarischen Rhyolith-Kaoline. Sprechsaal 43, 246, 1910. — Pollack, V., Verwitterung in der Natur und an Bauwerken. Q S. 106, Wien-Leipzig 1923. — Quitzow, W., siehe Weißermerl, W. und Gen.
- R 1909. — Ramann, E., Bodenkunde. 1. Aufl. 1893 (unter dem Titel „Forstliche Bodenkunde und Standortslehre“), 2. Aufl. 1905; 3. Aufl. 1911, Neudr. 1918. — Regelmann, K., Erläuterungen zur geol. Spezialk. v. Württemberg, Blatt Baisersbronn. 1907. — Reinisch, R., Druckprodukte im Lausitzer Biotitgranit und seinen Diabasgängen. S. 25, 26 ff., Leipzig 1902. — Reichardt, E., Über die Veränderung des chemischen Bestandes des Porphyrs bei fortschreitender Verwitterung. Arch. Pharm. (3) 5, 53. Jahrg., S. 310, 1874. So zitiert bei B. Blanck, 1929 S. 221. [Chem. Ctbl. (3) 5, 694, 1874. Jahrb. Agrikulturchem. 16/17, 1873/74, S. 5, Berlin 1876.] — Rieke, R., Verwitterung und Kaolinbildung Hallescher Quarzporphyre. Sprechsaal 40, 463, 1907. — Ries, H., A review of the theories of the origin of White residual Kaolins. Transact. Am. Ceram. Soc. 13, 51—74, 1911. — Rieser, A., siehe Blanck, E. und Passarge, S. 1925. — Derselbe, siehe Blanck, E. und Rieser, A. 1926. — Derselbe, Die chemische Gesamtanalyse des Bodens. E. Blanck, Handbuch der Bodenlehre 7, 205, 1931. — Rimann, E., Über ein bemerkenswertes Vorkommen von Anatas, Zirkon und einem Vanadinniobat aus Nordbrasilien. (Beiträge zur Mineralogie von Brasilien Nr. 2). N. Jahrb. f. Min., Abt. A. Beil.-Bd. 64, 423, 1931. — Rinne, Fr., Gesteinskunde. 10. u. 11. Aufl., S. 271, Leipzig 1928. — Rosenbusch, H., Elemente der Gesteinslehre. 3. Aufl., 1910, S. 48, 89; 4. Aufl., neu bearbeitet von A. Osann, S. 118, 1923. — Rösler, H., Beiträge zur Kenntnis einiger Kaolinlagerstätten. N. Jb. Min. Beil.-Bd. 15, 231, 1902. — Derselbe, Über Kaolinbildung, einige Worte zur neusten Literatur. Z. prakt. Geol. 16, 251, 1908 [Ref.: A. Sachs, N. Jahrb. f. Min. 1909 II, S. 245] (1908a). — Derselbe, Über Kaolinbildung, eine Antwort an Herrn Stremme. Z. prakt. Geol. 16, 510, 1908 (1908b). — Roth, J., Die Gesteinsanalysen in tabellarischer Übersicht mit kritischen Erläuterungen. Berlin 1861. — Derselbe, Allgemeine und chemische Geologie. 1, 43, 142, 301, 325 u. a., 1879; 2, 89, 1887; 3 (herausgeg. von Elisabeth Roth), 221 ff., 1893. — Rühle, Gust., Über die Verwitterung von Gneis. Diss. Freiburg 1911 [Ref.: K. Endell, Z. Krist. 54, 517, 1915. Chem. S. Zbl. 1915 II, S. 853]. — Salminen, A., On the weathering of rocks and the composition of clays. Agrogeologia Julkaisu 40, Helsinki 1935. — Sandberger, F., Geolog. Beschreibung der Umgebungen der Renchbäder. (Sektion Oppenau der topographischen Karte des Großherzogthums Baden.) Beiträge zur Statistik der inneren Verwaltung des Großherzogthums Baden 16, 33, Karlsruhe 1863. — Derselbe, Untersuchungen über die Erzgänge von Wittichen im badischen Schwarzwald. N. Jahrb. f. Min. 1868, S. 390. — Scheerer, Th., Über die chemische Konstitution der Plutonite. Festschr. 100jähr. Jub. Bergakad. Freiberg S. 158—203, 1866. — Scheumann, K. H., Zwei Hilfsapparaturen für das petrographische Mikroskop. II. Integrationstisch für das Schandische Analysenverfahren. Min. u. petr. Mitt. 41, 180, 1931. — Schubert, J. und Dengler, A., Klima und Pflanzenverbreitung im Harz. 1909 [Ref. in Naturw. Z. Land- u.

Forstwirtschaft 7, 564, 1909]. — Selle, V., Über die Verwitterung und Kaolinbildung Hallescher Quarzporphyre. Diss. Halle 1907. Z. Naturwissensch. 79, 321, 1907. (Ref. u. a. in Sprechsaal 40, 463, 1907.) — Sommer, M., Beitrag zur petrochemischen Kenntnis des Lausitzer Granitmassivs. Diss. Leipzig 1915. — Steinriede, Fr., Die Mineralbestandteile des Bodens und die Methoden ihrer Erkennung. E. Blanck, Handbuch der Bodenlehre 7, 23, 1931. — Stoklasa, J., Über die Verbreitung des Aluminiums in der Natur und seine Bedeutung beim Bau- und Betriebsstoffwechsel der Pflanzen. S. 31, 45, 50, Jena 1922. — Storz, M., Die sekundäre authigene Kieselsäure in ihrer petrogenetisch-geologischen Bedeutung. I. Teil 1928, II. Teil 1931. — Stremme, H., Über Kaolinbildung. Z. prakt. Geol. 16, 124, 1908 [Ref.: A. Sachs, N. Jahrb. f. Min. 1909 II, S. 245 und Sprechsaal 41, 275, 1908] (1908a). — Derselbe, Über Kaolinbildung, eine Entgegnung an Herrn Rösler. Z. prakt. Geol. 16, 443, 1908 (1908b). — Derselbe, Über Kaolinbildung im allgemeinen und die Entstehung der Lausitzer Kaolinlagerstätten im besonderen. Sprechsaal 42, 669, 1908 (1908c). — Derselbe, siehe Gagel, C. und Stremme, H. 1909. — Derselbe, Feldspatresttone und Allophanone. Sprechsaal 43, 89, 1910. — Derselbe, Die Verwitterung der Silikatgesteine. Landw. Jahrb. 40, 331, 1911. — Derselbe, siehe Backofen, C. und Stremme, H. 1911. — Derselbe, Die Chemie des Kaolins. Fortschr. Min., Krist. u. Petr. 2, 95, 96, 108, 118, 1912. — Derselbe, H., Wasserhaltige Aluminiumsilikate. C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie 2, 2, 73 ff., 89 ff., 1917 (1917a). — Derselbe, Das Lateritproblem. Naturw. 5, 216, 1917 (1917b). — Derselbe, Die Entstehung des Laterites. Z. Ges. f. Erdkunde, Berlin 1917, S. 114 (1917c). — Derselbe, Die Umlagerung der Sesquioxide in den Waldböden. Kolloidzeitschr. 20, 161, 1917 (1917d). — Derselbe, Die Verwendung der Bauschanalysen klastischer Gesteine zu geologischen Vergleichen. Abh. Naturf. Gesellsch. Danzig 1, 26, 1924. — Derselbe, siehe B. Aarnio und H. Stremme 1924. — Derselbe, Bleicherdewaldböden oder podsolige Böden. Handbuch der Bodenlehre 3, 158, 1930. — Stremme, H. und Endell, K., Über den Kalkgehalt einiger brauner Porzellanerden. Sprechsaal 43, 152, 1910. — Stremme, H. und Aarnio, B., Die Bestimmung des Gehaltes anorganischer Kolloide in zersetzten Gesteinen und deren tonigen Umlagerungsprodukten. Z. prakt. Geol. 19, 329, 1911. — Streng, Aug., Über den Melaphyr des südlichen Harzrandes. Z. Deutsch. Geol. Ges. 10, 99, 1858. — Derselbe, Die Quarz-führenden Porphyre des Harzes. I. Die Rothen Quarz-führenden Porphyre. N. Jahrb. f. Min. 1860, S. 129, 155 ff. — Derselbe, Über die quarz-führenden Porphyre des Harzes. N. Jahrb. f. Min. 1860, S. 281. — Tannhäuser, F., Die Verwitterungsursache der als „Sonnen-T brenner“ bezeichneten Basalte. H. Hirschwald, Bautechn. Gesteinsuntersuchungen 1, 34, 1910. — v. Tribolet (aus Neufchatel), Über die Zusammensetzung der Quarzporphyre. Ann. Chem. u. Pharm. 87, 332, 1853. — Träger, E., Verwitterungsprodukte einiger Basalte des Elbsandsteingebirges. Sitzungsber. u. Abh. Naturw. Ges. Isis Dresden. Festschrift Baldauf S. 68, 1928. — Derselbe, Chemismus und provinzielle Verhältnisse der variskischen Gesteine Mitteldeutschlands. Diss. Dresden, N. Jahrb. f. Min., Abt. A, Beil.-B. 60, 1, 1929. — Derselbe, Zur Sippenteilung magmatischer Gesteine. N. Jahrb. f. Min., Abt. A, Beil.-B. 62, 249, 1930. — Derselbe, Spezielle Petrographie der Eruptivgesteine. Berlin 1935. — Utescher, K., siehe Ganssen, R. U und Utescher, K. 1934. — Vasel, Alb., Über die Menge und Zusammen-V setzung des Kolloidtons im Kaolin von Meißen. Kolloidzeitschrift 33, 178, 1923. — Derselbe, Die kaolinitische Verwitterung von Feldspatgesteinen. Zbl. Min. 1936, S. 33 (1936a). — Derselbe, Eine neue Kaolin-Ton-Theorie und

- ihre Auswirkungen auf dem Gebiete der Keramik und Geologie. Zbl. Min. 1936, S. 290 (1936b). — de Voisin, d'Aubuisson, J. F., *Traité de Géognosie.* 2, 69, W 1819. — Warth, H., Weathered Dolerit of Rowley Regis (South Staffordshire) compared with the Laterite of the Western Ghâts near Bombay. Geol. Magaz. (5) 2, 21, 1905. — Warth, H. & Warth, F. J., The composition of Indian laterite. Geol. Magaz. (4) 10, 154—159, 1903. — Washington, H. St., Chemical analyses of igneous rocks. Unit. St. Geol. Surv. Prof. Pap. 99, Washington 1917. — Weber, F., Erläuterungen zur geol. Karte von Sachsen. Blatt 36: Kamenz, S. 13, 1891. — Weed, W. H., Granite rocks of Butte, Mon. and vicinity. J. of Geol. 7, 743f., 749, Chicago 1899. — Derselbe, Granite rocks of Butte, Mon. and vicinity. U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 74, 33, 1912. — Weinschenk, E., Grundzüge der Gesteinskunde 1. Allgemeine Gesteinskunde, Freiburg 1902. — Weißermel, W., Picard, F., Quitzow, W., Kühn, B. und Dammer, Br., Erläuterungen zur geol. Karte von Preußen. Lieferung 52. Blatt Landsberg b. Halle. Berlin 1909. — Wiegner, G., Dispersoidchemie und Bodenkunde. Actes de la 4. conférence internationale de Pédologie, Rom, Mai 1924. 1, 203—229, Rom 1926. — Derselbe, Boden und Bodenbildung. 6. Aufl., 1931. — Wüst, E., Die Entstehung der Kaolinerden der Gegend von Halle. Z. prakt. Geol. 13, 19, Z 1907. — Zirkel, F., Lehrbuch der Petrographie. 2, 2. Aufl., 31, 1894. — Zschimmer, E., Die Verwitterungsprodukte des Magnesiaglimmers und der Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und optischem Achsenwinkel des Glimmers. Diss. Jena 1898.
-



Zu G. Großer, Die Veränderungen im Chemismus der Eruptivgesteine durch die Verwitterung. 1. Mitteilung. Chemie der Erde Bd. XI, H. 1, 1937.

Montmorillonit vom Dolmar bei Meiningen.

Von Hermann Jung, Jena.

Mit 1 Abbildung im Text.

Der Basaltbruch an der Straße von Kühndorf zum Dolmar hinauf hat in letzter Zeit bei Lehrausflügen besondere Beachtung gefunden. An der Bruchwand, die der Fahrstraße am nächsten liegt, bemerkt man schon von weitem in dem Nephelinbasalt einen großen hellgefärbten Einschuß (Abb. 1)¹⁾. Dieser ist nach drei Seiten sehr deutlich gegen den Basalt abgegrenzt; über den Verlauf der unteren Grenze, die nahe der Bruchsohle liegt, läßt sich wegen der davorliegenden Schuttmassen nichts Genaues sagen. Es ist durchaus möglich, daß diese Grenze horizontal verläuft.

Tritt man näher heran, so kann man eine schöne horizontale Bänderung des Einschlusses feststellen. Es wechseln Schnüre verschiedener Dicke (von mehreren Millimetern bis Zentimetern) und verschiedener Farbe (gelb, braun, weiß und rosa) miteinander ab. Dieses eigenartige Vorkommen hatte die ersten Beobachter veranlaßt, den Einschuß als eine ursprüngliche Muschelkalkscholle anzusehen, die durch das Magma eine starke Umwandlung erfahren haben sollte. Außer dem großen Einschuß kann man nun aber noch mehrere kleinere Einschlüsse beobachten; ferner tritt das Material dieser Einschlüsse auch in zahlreichen Adern und Spalten und als Mandelausfüllung auf. Da es überdies von seifenartiger Beschaffenheit ist und Tongeruch aufweist, so liegt der Gedanke nahe, daß es sich um hydrothermale Bildungen handelt, und daß hier ein oder mehrere Tonmineralien vorliegen. Von den in der Nähe wohnenden Bauern soll das Material gelegentlich auf die Felder gestreut worden sein.

¹⁾ Herr Studienrat A. Franke-Arnstadt hatte die Freundlichkeit, mich auf den Dolmar aufmerksam zu machen. Herr Studienrat Dr. Marquardt-Meiningen gab mir auf mehrere Anfragen bereitwilligst Auskunft. Die Abbildung wurde mir von den Herren Prof. F. Heide und Dr. H. Schnaase zur Verfügung gestellt. Allen sei auch hier bestens gedankt. Die sichtbare Fläche des Einschlusses beträgt 8×3 m.

Durch Vorversuche zeigte sich, daß wir es hier am Dolmar mit Montmorillonit zu tun haben. Dieses Mineral ist bekanntlich ein wichtiger Bestandteil der tonigen Sedimente und deshalb in vielen Ackerböden anzutreffen. Offenbar hatten die Bauern am Dolmar den Wert des Montmorillonits für den Wasser- und Nährstoffhaushalt ihrer Äcker bald erkannt. Wenn wir heute über dieses Mineral auch schon viel wissen, so sind unsere Kenntnisse von der Variationsbreite in der chemischen Zusammensetzung und über die Beziehungen zwischen Chemismus und optischem Verhalten noch ungenügend. Deshalb wurde



Abb. 1.

das Mineral vom Dolmar in Bearbeitung genommen. Im folgenden sollen nur nähere Angaben über das rosagefärbte Material gemacht werden. Über die Untersuchungen an dem anders gefärbten soll später berichtet werden.

Äußere Beschaffenheit: Das rosa Mineral bildet mehrere Millimeter starke Schnüre, die gegen die anders gefärbten Schichten scharf absetzen. Im feuchten Zustande kann man sich leicht größere Mengen reinen Materials verschaffen, schwieriger ist es jedoch, wenn das Material ausgetrocknet ist. Die Farbe ist rosa bis fast weiß; sie bleibt beim Behandeln mit Schwefelsäure und beim Entwässern bei 110° erhalten. Erhitzt man das Pulver im Röhrchen auf höhere Temperatur, so wird es zunächst hellgrau und schließlich hellbraun. Die rosa Farbe ist wahrscheinlich nicht durch Mangan bedingt, denn dieses läßt sich qualitativ nicht sicher nachweisen. In bergfeuchtem Zustande hat

das Material eine seifenartige Beschaffenheit, auch im ausgetrockneten Zustande ist es noch leicht mit dem Fingernagel zu ritzen.

Spezifisches Gewicht: In Thouletscher Lösung ergab sich bei 17^0 der Wert 2,125. Da der Versuch etwa eine Stunde gedauert hatte, war anzunehmen, daß inzwischen Austauschreaktionen sich vollzogen hatten, und daß dadurch das spezifische Gewicht zu hoch bestimmt worden war. Es wurde daher in die bereits verdünnte Lösung neues Material gegeben. In der Tat zeigte sich, daß die erste Probe in der Lösung schwerer geworden war. Nach wenigen Minuten konnte nun der Wert für die zweite Probe bestimmt werden, es ergab sich für 17^0 $d = 2,099$. Trotz der kurzen Versuchsdauer bei der zweiten Probe war auch hier eine Austauschreaktion möglich. Deshalb wurde nun die Bestimmung mit Azetylentetrabromid vorgenommen. Dabei ergab sich: $d_{17^0} = 1,98 \pm 0,02$. Immerhin ist auch hier nicht ausgeschlossen, daß Azetylentetrabromid oder das Verdünnungsmittel Toluol adsorbiert worden ist. Vermutlich sind die Abweichungen aber nicht groß¹⁾. Auf jeden Fall ist aber ein bedeutender Unterschied

Tabelle 1.

Nr.	I.		II.		III.	
	Å	Intensität	Å	Intensität	Å	Intensität
1	18,4	st.	—	—	13,0—15,0	st.
2	?	—	5,05	st.	—	—
3	4,35	st.	4,45	s. st.	4,32—4,37	mst.
4	—	—	4,26	s. schw.	—	—
5	—	—	3,74	s. schw.	—	—
6	3,15	s.	—	—	3,12—3,14	m.
7	—	—	3,03	s. st.	—	—
8	2,81	s.	—	—	2,92	ms.
9	2,51	st.	2,534	s. st.	2,58	ms.
10	—	—	2,341	s. schw.	—	—
11	—	—	2,24	s. schw.	—	—
12	—	—	2,16	s. schw.	—	—
13	—	—	1,689	} m.	—	—
14	1,67	m.	1,652		—	—
15	1,49	st.	1,489	s. st.	—	—
16	1,28	m.	1,288	m.	—	—
17	1,24	s.	1,239	m.	—	—
18	1,02	s.	—	—	—	—
19	0,97	s.	0,974	schw.	—	—
20	0,86	s.	—	—	—	—

I. Montmorillonit (rosa) vom Dolmar.

II. „ von Unterrupsroth (Rhön) nach Nagelschmidt.

III. Kennzeichnende Linien für Montmorillonit nach Correns und Mehmel.

¹⁾ C. E. Marshall (Z. f. Krist. [A] 90,13, 1935) gibt $2,25 \pm 0,03$ an. Da dieser Wert offenbar mit Hilfe von Thouletscher Lösung erhalten worden ist,

gegenüber dem spezifischen Gewicht von Kaolin vorhanden. Dieser Umstand spielt bei der Bestimmung der Korngrößenverteilung eines Sediments nach einem der Sedimentierverfahren eine Rolle. Gewöhnlich wird bei der Stokesschen Formel als mittleres spezifisches Gewicht etwa 2,6 angenommen. Wenn jedoch ein toniges Sediment größere Mengen an Montmorillonit enthält, so ergeben sich bedeutende Abweichungen. Ferner quillt der Montmorillonit bei der Berührung mit Wasser; dadurch wird ebenfalls das spezifische Gewicht verringert, unter der Voraussetzung, daß das Wasser tatsächlich in das Gitter eintritt.

Mikroskopische Untersuchung: Das zwischen Objektträger und Deckglas zerriebene Material weist je nach der Dicke der Teilchen eine verschiedene Farbe auf; sie geht von dunkelbraun in hellbraun über, die kleinsten Teilchen sind ganz farblos. Da die Mitte der Teilchen meist dicker ist, so ist der Rand gewöhnlich heller oder farblos. Die Umgrenzung ist vorwiegend scharfkantig, Pleochroismus auch an dunkler gefärbten Teilchen nicht zu beobachten. Einschlüsse und Beimengungen waren nicht wahrzunehmen. Bei näherem Zusehen erkennt man, daß auch die am feinsten zerriebenen Teilchen immer noch aus kleineren Fasern und Leisten zusammengesetzt sind. Wichtig ist daher die Bestimmung der mittleren Lichtbrechung nach der Einbettungsmethode. Diese Bestimmung wurde an einer Probe vorgenommen, die etwa 4 Monate im Zimmer an der Luft gelegen hatte. Es ergab sich der Wert $1,480 \pm 0,008$. Beim Entwässern bei 110° steigt die Lichtbrechung erheblich an. Sie liegt zwischen Benzaldehyd (1,545) und Nitrobenzol (1,552). Das ergibt den mittleren Wert $1,548 \pm 0,003$. Beim Stehen an der Luft wird der ursprüngliche Wert 1,48 schnell wieder erreicht¹⁾.

Zwischen gekreuzten Nicols bleiben die dickeren Teilchen beim Drehen des Objektisches gleichmäßig grau; jedoch leuchten die Ränder meist stark auf. Die kleineren Teilchen zeigen einheitlich ziemlich kräftige Doppelbrechung. Konoskopische Untersuchungen lassen sich wegen der Kleinheit der Teilchen nicht durchführen.

Röntgenographische Untersuchungen: Die Debye-Scherrer-Diagramme vom Montmorillonit vom Dolmar und seinem bei 110° erhaltenen Entwässerungsprodukt sind übereinstimmend (abgesehen von der ersten starken Interferenz), allerdings sind die

liegt er viel zu hoch. An rosa Material vom Dolmar, das 2 Tage in Thouletscher Lösung gelegen hatte, wurde d zu 2,295 bestimmt.

¹⁾ Bei der Zusammenstellung dieser Arbeit wurden mir die Untersuchungen von Correns und Mehmel (Z. f. Krist. [A] 94, 337, 1936) bekannt. Meine Werte stimmen mit den ihren gut überein.

Linien von letzterem etwas kräftiger ausgebildet. In Tabelle 1 sind die berechneten Netzebenenabstände und die Intensitäten zusammengestellt (Kupferstrahlung, Kameraradius 57,3 mm, Stäbchendicke 0,6 mm). Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte für den Montmorillonit von Unterrupsroth und außerdem einige typische Linien eingetragen, die für die Erkennung des Montmorillonits besonders geeignet sein sollen. Der Wert 18,4 Å entspricht der Basisinterferenz {001}. Dieser Wert ändert sich bekanntlich mit dem Wassergehalt des Montmorillonits¹⁾. Für das bei 110° entwässerte Material vom Dolmar wurde daher für die Basisinterferenz nur 12,98 Å gefunden. Im übrigen stimmen die Linien Nr. 2—9 mit denen unter III weit besser überein als mit denen des Montmorillonits von Unterrupsroth. Die starke Interferenz bei 5,05 Å ist bei I nur ganz schwach angedeutet, daher nicht ausmeßbar. Die starke Linie 4,35 Å ist wohl als Mittelwert der Linien 4,45 und 4,26 Å anzusehen. Eigenartig ist die starke Linie bei 3,03 Å, die beim Dolmar-Montmorillonit nicht vertreten ist. Die Intensität dieser Linie scheint überhaupt innerhalb weiter Grenzen zu schwanken. So wird sie beim M. von Montmorillon als mittel angegeben, von Hendricks und Fry²⁾ als s. schw., und unter den Daten von P. F. Kerr²⁾ fehlt sie überhaupt. Nach Nagelschmidt³⁾ soll diese Linie mit zunehmenden Wassergehalt schwächer werden. Die Linien 3,15 und 2,81 Å bedingen ebenfalls Unterschiede in den Diagrammen⁴⁾. Es ist wahrscheinlich, daß alle diese Unterschiede in den Interferenzen durch den wechselnden Chemismus bedingt sind (vgl. Tabelle 2). Diese Abweichungen gestatten trotzdem, das Dolmar-material als Montmorillonit zu bezeichnen.

Chemische Untersuchungen: Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Der Vergleich mit anderen Analysen von Montmorillonit zeigt, daß das Material vom Dolmar einen verhältnismäßig hohen Wassergehalt besitzt, der sich allerdings bei längerem Liegen an der Luft noch verringern wird. Der Magnesiagehalt ist auch verhältnismäßig hoch, während der Gehalt an Tonerde ziemlich niedrig ist. Titan ist meines Wissens bei den Montmorillonitanalysen bisher nicht angegeben worden; ob die untersuchten Proben wirklich titanfrei sind oder ob auf dieses Element nicht geprüft worden ist, ist mir

1) U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm, Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit. *Z. f. Krist.* 86, 340, 1933.

2) Nagelschmidt, Röntgenographische Untersuchungen an Tonen. *Z. f. Krist. (A)* 87, 133, 1934.

3) On the Lattice Shrinkage and Structure of Montmorillonite. *Z. f. Krist. (A)* 93, 484, 1936.

4) Diese beiden Linien werden auch von W. Noll (*Chemie der Erde* X, 142, 1936) bei den synthetischen Produkten erwähnt.

unbekannt. Das Material von Unterrupsroth zeigte qualitativ keinen Titangehalt, wie mir Herr Prof. Heide freundlichst mitteilte.

Tabelle 2.

	1.	2.	3.	4.
SiO ₂	47,98	49,21	48,60	44,41
Al ₂ O ₃	16,77	22,61	20,03	18,69
Fe ₂ O ₃	0,51	0,43	1,25	—
MnO	—	Sp. ?	0,16	—
MgO	6,04	2,13	5,24	15,30
CaO	2,36	1,95	1,72	—
Na ₂ O	— ¹⁾	0,45	—	—
K ₂ O	—	Sp.	—	—
H ₂ O ⁺	8,75	9,34	} 21,52	21,90
H ₂ O [—]	17,29	14,37		
TiO ₂	0,53	0,00	—	—
	100,23	100,49	98,52	100,30

1. Montmorillonit (rosa), Dolmar. Anal. Jung.

2. „ Unterrupsroth. Anal. Heide.

3. „ Montmorillon. Anal. Shannon.

4. „ , synthetisch. Anal. Noll.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß wir am Dolmar ein neues Vorkommen von Montmorillonit besitzen. Das vorstehend beschriebene Mineral kommt dort nur in geringen Mengen vor. Dagegen stehen von dem gelblichen Mineral, das den Montmorillonit begleitet, große Mengen zur Verfügung. Nach den Vorversuchen handelt es sich bei diesem ebenfalls um ein Mineral der Montmorillonitgruppe. In einer weiteren Mitteilung soll darüber später berichtet werden.

¹⁾ Bei einer Einwaage von 0,4806 g ergaben sich 0,0022 g Alkalichloride. Da jedoch das verwendete CaCO₃ (Methode J. L. Smith) 0,025 % Alkali + MgO enthält, sind die Alkalien im Dolmar-Montmorillonit nur in Spuren anwesend.

Jena, Mineralogisches Institut der Universität,
im Oktober 1936

Das Wasser im Dürregebiete des Nordostens von Brasilien. II.

(Bodenwasser, Tiefenverwitterung durch Salze.)

Von **Friedrich W. Freise**, Rio de Janeiro.

Der 1. Teil der unter obiger Überschrift veröffentlichten Beobachtungen¹⁾ untersuchte das offene und das als Grundwasser zu fließen vermögende Wasser des nordöstlichen Dürregebietes (DG.) Brasiliens; die nachstehenden Beobachtungen, z. T. durch über einige Jahre ausgedehnte größere Versuche ergänzt, sollen den nicht unbedeutenden Wasservorrat behandeln, welcher sich festgehalten in den, wie bereits im 1. Teil gekennzeichnet, durchweg sehr dünnen Zersatzschichten und in den auf Wasser- oder Windförderung beruhenden Erosions- bzw. Deflations-Gesteinsschleiern befindet. Für eine Gewinnung von flüssigem Wasser für irgendwelche Gebrauchszwecke ist dieser Wasservorrat durchaus unbenutzbar, für die chemische Geologie ist er indes nach mehr als nur einer Richtung interessant. Bisher ist er überhaupt noch keiner Untersuchung unterzogen worden, obwohl die verschiedenen großen Probleme des DG. viele, und nicht nur brasilianische, Kräfte in ihren Dienst gezogen haben. Obwohl ein großer Teil des hier zu behandelnden Wassers nicht in eigentlichem Boden (im Sinne des Ackerbauers) befindet, wird im folgenden einheitlich von der einfachen Benennung Bodenwasser (BW.) Gebrauch gemacht. Die Besprechung wird getrennt wie folgt: BW. im anstehenden Zersatz, BW. in Wasser- oder Windtransportschichten.

I. BW. im anstehenden Zersatz.

(Nach früheren Berechnungen (s. 1. Teil dieser Arbeit) umfaßt das innerhalb der Isohyete von 400/600 mm liegende Stück des DG. rd. 151000 qkm; gemäß den besten geologischen Karten, denen der IFOCS, sind diese Quadrat-kilometer auf die Hauptgesteine wie folgt verteilt: 73,5 % Gneise, kristalline Schiefer, 13 % Schiefer, Quarzite, Sandsteine, Konglomerate anscheinend paläozoischer Zeit, 8 % Sandsteine, Kalke, Konglomerate wahrscheinlich mesozoischen Alters, 3,5 % Granite und 2 % Quartärbildungen. Nach ihrer Bedeckung mit Vegetation können die 151000 qkm folgendermaßen aufgeteilt werden: Wald-

¹⁾ Chemie der Erde XI, H. 1, 1937.

reste (meist Nachwuchswald, Capoeira) unter 0,1 %, Catinga¹⁾ rd. 70 %, durchaus vegetationslos 29,9 %; etwa 5 % der Catinga gehört zur „geschlossenen“ Varietät, der übrige Flächenraum zur „lockeren“ oder „lückenhaften“; temporäre Vegetationsinseln auf zusammengeschwemmten Zersatzflecken nehmen etwa 2 % der Fläche ein.)

Die Mächtigkeit des Gesteinszersatzmantels bleibt im DG. meistens unter 0,8 m, sehr weite Catingastrecken haben nicht mehr als 20 cm Decke bis zum durchaus unangegriffenen Gestein; nur an solchen Störungsstellen des Gesteins, in welche Oberflächenablauf — oder/und Grundwasser eintreten kann, um darin zu verharren, kommt es örtlich beschränkt zur Bildung autochthonen Zersatzes von 3—6 m Mächtigkeit; derartige Stellen sind übrigens minimal an Fläche. Bezeichnend für diese Punkte ist das Auftreten der als Aroeirinha Rasteira bezeichneten Anacardiacee *Schinus Weinmanniaefolia* Engl. welche, oberirdisch im besten Fall 1,2 m hoch, sich auf derartigen Plätzen mit einem tief hinunter reichenden Wurzelnnetz in ihrer 15—25 Jahre währenden Vegetationszeit Kessel von 15—25 m³ Inhalt tributpflichtig macht; beim natürlichen Tode des besetzenden Holzes hinterlassen solche Kessel erdfallähnliche Vertiefungen, wenn die Zersatzfüllung im Laufe der Zeit verschwemmt werden kann²⁾. Überall wo sonst im DG. Schichtenmächtigkeiten von mehr als 0,8 m bis zum unzersetzten Gestein gefunden werden, handelt es sich um Zusammenführungen von Zersatzschutt durch Wasser oder/und Wind, als solche erkennbar durch ihre Sonderung in Streifen, Bändern oder nach allen Seiten auskeilenden Schichten und in ihren Altersfolgen getrennt durch Verkieselungen, Salzkrusten oder Verkalkungen.

Petrographisch ist das weitaus meiste des an Ort und Stelle seiner Bildung angetroffenen Zersatzes ein durchaus kohäsionsloser, fein- bis grobsandiger, staubuntermischter oder staubfreier Splitterschutt, in welchem Körner über 2 mm Größe mit weniger als 10 %, Körner unter 0,1 mm aber mit mehr als 50 % vertreten sind. Gebildet ist dieser Zersatz durch die Absprengwirkung der bis zu 75° Gesteins-erhitzung hervorrufenden Bestrahlung durch die Sonne, welche bei der langdauernden Wolkenlosigkeit des Himmels und der durchweg

¹⁾ Wegen größerer Einzelheiten über diese Vegetationsverhältnisse muß auf eine Arbeit des Verf. in der Z. f. Weltforstwirtschaft (Bd. IV, demnächst erscheinend) verwiesen werden. Catinga heißt „Weißer Wald“; während der Blattlosigkeit in der Trockenzeit scheint der grauweiße Zersatz durch die lichten Sträucher.

²⁾ Den Einheimischen sind diese Schinusflecken als „Funil“ (Trichter) bekannt; ihnen wird eifrigst nachgestellt, um sie zur Aufzucht von Knollenfrüchten zu benutzen oder aber um sie kurzer Hand und meist vergeblich als „Brunnen“ auszuräumen, und selbst einige Meilen von den Ortschaften entfernte „Trichter“ entgegen nicht der Zerstörung.

schiefrigen oder flaserigen Struktur der Gesteine besonders günstige Vorbedingungen antrifft, und durch die Abblase- und Schleifwirkung des stetigen, wenn auch meistens nicht über Stärke 2 hinausgehenden, aber recht häufig umschlagenden Windes. Auch in der nur von wenig halbwildem Vieh betretenen trockneren hochgelegenen Catingaformation geht die Bildung dieses Splitterzersatzes ununterbrochen vor sich, weil durch das Weidevieh auf unzähligen Kreuz- und Querwanderungen nach spärlichstem Futter (Kakteenzweige, Bromeliaceenherzen) 3 bis 4 Fuß breite Pfade ausgetreten werden, welche der Besonnung ausgesetzt sind; auf den in den Hauptwindrichtungen liegenden Pfaden vertieft sich durch Windwirkung das Gelände gegenüber der noch vegetationsbedeckten Umgebung, wodurch der ohnedies nur sehr geringfügigen Bodenfeuchtigkeit die Möglichkeit des Entweichens gegeben wird. Wenn die Regenzeit mit den ihr für gewöhnlich eignen kurzen fleckweise auftretenden heftigen Güssen einsetzt, so kann auf größeren Flächen der gesamte Splitter- und Staubzersatz weggespült werden, wobei er nach den spezifischen Gewichten seiner Bestandteile einer mechanischen Aufbereitung unterworfen, außerdem von seinen auf der Oberfläche des Wasserschalles schwimmen bleibenden Feinstbestandteilen befreit wird. Setzt indes die Regenzeit mit sehr sanften länger dauernden Regenfällen ein, oder wird solcher Splitterzersatz auf geeigneten Hängen von treibendem Nebel belegt, so verbinden sich die obersten Kernschichten durch Häutchenwasser und machen die unterliegenden Schichten für den Niederschlag unerreikbaar. Durch heftige Regengüsse weggeführter Zersatzstaub bedarf stundenlanger Berührung mit Wasser, ehe er benetzt wird: es ist im DG. eine sehr häufige Erscheinung, daß herabstürzende Regennmassen durchaus klare Flußbettfüllungen geben, auf welchen der Feinststaub soweit er nicht in echte Lösung ging, schwimmt; „rote“, „braune“, „trübe“ Flüsse, wie sie die Staaten des immerfeuchten Urwaldgebietes Brasiliens durchziehen, werden im DG. nicht gefunden.

Aus sehr vielen Bestimmungen an originalen Zersatzmassen ergab sich: das Porenvolumen zu durchschnittlich $38,6 \pm 0,3\%$ (Grenzwerte 29,5 und 46,3 %) die maximale Wasserkapazität zu durchschnittlich $24,6 \pm 0,2\%$ (Grenzwerte 28,8 und 18,9 %), die Luftkapazität zu durchschnittlich $18,8 \pm 0,2\%$ (Grenzwerte 13,6 und 23,6 %). Ob schon diese Zahlen unter der Wirklichkeit auf dem Gelände sehr angenäherten Verhältnissen gewonnen wurden, sind sie von geringerer Bedeutung gegenüber den Zahlen über den tatsächlichen BW.-Gehalt anstehender Zersatzschichten 1. in verschiedenen Tiefen, 2. zu verschiedenen Jahreszeiten; solche Werte sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Es geht aus ihnen hervor, daß ein beträchtlicher Teil

Tabelle 1. Bodenwassergehalte anstehender Zersetzdecken.

Ursprungsgestein (Lokalität) Mächtigkeit des Zersatzes in cm Porenvolumen % Max. Wasserkapazität	Jahres- zeit ¹⁾	Monate	Summe der Nieder- schläge des Monats	Bodenwassergehalte in Vol.-% in der Tiefe von ... cm		am Fuß der Zersatz- säule	Bemerkungen
				20—30	50—60		
I. Granit. (oberst. Jaguarbe, Ceará) 75—90 cm Por.-Vol. 34,5 % . . . Max. Wasserkap. n. b.	U: R/T	V, VI	105	18 — 21	23 — 24,5	n. b.	Untersucht wurden 10 beieinander liegende inhaltlich ähnliche Zer- satzfelder während des Dürre- jahres 1930/31
AT	VII	45	17 — 19	18 — 21,5	n. b.		
MT	VIII, IX	25	19 — 22,5	20 — 22	18,75		
ET	X, XI	35	21 — 24,4	22 — 24	n. b.		
U: T/R	XII	50	22 — 24	n. b.	n. b.		
AR	I, II	160	23 — 25	25 — 26,5	22,5	Die Zahlen sind Mittel aus rd. 150 Beobachtungen	
MR	III	115	23 — 25	23 — 24,5	20,5		
ER	IV	70	21 — 23	22 — 23	20		
U: R/T	V, VI	148	22 — 23	24 — 26	26—28		
II. Sandstein (oberst. Salgado, Süd- ceará) 70—100 cm Por.-Vol. 38,5 % . . . Max. Wasserkap. 39 %	AT	VII	58	21 — 21,5	22 — 23,5		24—26
MT	VIII, IX	42	21 — 21,5	22 — 22,5	n. b.		
ET	X, XI	69	23 — 24,5	22 — 23,5	n. b.		
U: T/R	XII	185	24,5—26	nicht bestimmt	nicht bestimmt		
AR	I, II	225	25,5—28	24 — 27,5	28,5		
MR	III	252	26,5—29	24,5—27	n. b.		
ER	IV	148	23 — 25,5	nicht bestimmt	n. b.		

¹⁾ Die Abkürzungen bedeuten: U Übergangszeit, A Anfang, M Mitte, E Ende, R Regenzeit, T Trockenzeit.

des BW. nicht der Versickerung irgendeines Niederschlages, sondern nur der Kondensation des in der Bodenluft enthaltenen Wasserdampfes seine Entstehung verdanken kann. Diese Vermutung wurde durch Versuche bestätigt. Vollkommen sauber gewaschener Quarz, entweder als Sand einer Binnenlanddüne entnommen oder eigens zerkleinert und auf gleiche Korngröße abgesiebt, wurde vollkommen feuchtigkeitsfrei gemacht, dann in Mengen von $0,1 \text{ m}^3$ als Pyramide mit natürlichem Böschungswinkel auf ebener dichter Holzunterlage ausgeleert¹⁾ und zwischen der höchsten Tagestemperatur und dem nächsten Temperaturminimum der Außenluft ausgesetzt. Nach Abschluß der Versuchszeit, die je nach Jahreszeit und Besonnung 13—15 Stunden dauerte, wurde der Feuchtigkeitsgehalt des Quarzes in mehreren Proben der Pyramide möglichst ohne Verzug bestimmt. Es fand sich BW. in Mengen von $32\text{—}54 \text{ g/dm}^3$ Quarz und zwar zu fast 80% im mittleren Drittel der Pyramide, während die 20 Rest-% etwa im Verhältnis 2:5 im äußeren und inneren Drittel vorhanden waren. Wahrscheinlich bleiben die Versuche hinter den Verhältnissen in der offenen Natur zurück, wenn nicht mit Korngemengen gearbeitet wird, welche mit denen des natürlichen Zersatzes in ihrer prozentualen Zusammensetzung übereinstimmen (etwa von 2,0 mm bis hinab auf $0,01 \text{ mm}$); von solchen Versuchsanordnungen mußte abgesehen werden da in diesen Korngemischen bereits ein Teil des kondensierten Wassers zu Gesteinszersetzungsprozessen festgehalten wird.

Es wurde bereits im 1. Teile dieser Arbeit bemerkt, daß der Gehalt des Regenwassers an Salzen, Gasen und Staub sehr gering ist; es ist daher zu vermuten, daß die chemische Einwirkung auf das Gestein im anstehenden Zersatz ziemlich geringfügig sein werde. Um einen Einblick in die vorliegenden Verhältnisse zu gewinnen, wurden mit Vorsicht, um nicht den natürlichen Zusammenhang zu zerstören, mit Hilfe zerlegbarer einzurahmender Blechkästen Zersatzprismen von 12 cm Quadratseite und der vollen Höhe der Zersatzsäule entnommen, welche, in nach einer Diagonalebene aufgeschlitzte verkittbare Glasbehälter überführt, längere Zeit (bis zu 8 Monaten) periodisch „beregnet“ werden konnten, wobei das „versickernde“ Wasser in regelmäßigen Zwischenräumen untersucht wurde. In mehreren Parallelversuchen wurden die Zersatzprismen nach längerer oder kürzerer „Durchregnung“ dem Austrocknen, z. T. an höher als die Umgebung erhitzter Luft, überlassen, um zu einem Einblick in evtl. bereits vor sich gegangene Neubildungen von Mineralen zu gelangen. Es ergibt sich zusammenfassend folgendes aus den Versuchen, deren Einzelzahlenreihen hier ohne Belang sind:

1) Durch Hochheben des bodenlosen Blechkastens von $0,1 \text{ m}^3$ Füllung.

a) Zersatz aus Graniten, Gneisen, kristallinen Schiefern.

1. Aus der Reihe der Gemengteile dieser Gesteine sind als innerhalb größerer Zeiträume unangreifbar anzusehen: Quarz, Zirkon, Zinnstein, Korund, Titaneisen, Magnetit, Wolframit, Muskovit, Pyrop, Almandin, Cordierit, Turmalin, Andalusit, Sillimanit, Disthen, Topas, Euxenit, Aeschinit; alle diese, z. T. selten, z. T. sehr selten in den Zersatzschichten, werden stets in durchaus frischem Zustand aufgefunden, höchstens mit Häutchen verschiedener aus Lösung niederschlagener Neubildungen überzogen.

2. Als Umwandlungsagentien liegen im ursprünglichen Regenwasser vor: bis zu 40 mg NaCl + MgCl₂ im L., Spuren salpetriger und Salpetersäure, der CO₂-Gehalt der durchfallenen Luft; die Bildung von starken basischen schwefelsauren Salzen aus der Zersetzung des stets vorhandenen Schwefelkieses ist geringfügig, weil der Pyrit durchaus von zersetzungswilligerer Beimengung von Markasit frei ist, gleichfalls sehr unbedeutend ist eine Zufuhr von HCl oder Phosphorsäure aus Umwandlung etwa von Chlorapatit, der an Menge vorwiegenden Apatitvarietät, oder von Monazit. Vor allem aber fehlen die für die Zersatzmassen des immerfeuchten und stark mit Vegetation besetzten Tropengebietes bedeutungsvollen organischen Säuren aus der Atemtätigkeit der Wurzeln und der vielgestaltigen Verfallsprozessen an der organischen Substanz auf und in dem Boden.

3. An Neubildungen wurden identifiziert:

Als Überzüge: Opal, Limonit, Gips, Natronsalpeter, Kalksalpeter, Vivianit; im allgemeinen sind diese Überzüge schwach und wenig ausgedehnt;

als Zwischenraumfüllungen: blättrige, z. T. erdige, Zersetzungsergebnisse von Glimmer, Sericit, Montmorillonit (? Verf.),

als eigentliche Verkittungsmittel: Steinsalz, Glaubersalz, Gips.

4. Die in den Versuchen erreichten Abbauergebnisse betragen, auf ein Jahr Angriffszeit umgerechnet, zwischen 0,08 und 0,11 % vom Gewichte des Zersatzes; obwohl bei den Versuchen genau die Niederschlagsverhältnisse des entsprechend aufgebauten DG. nachgeahmt wurden, dürften die errechneten Zahlen die Wirklichkeit übertreffen. Im Vergleich zu dem bei Vergärungsvorgängen Beobachteten ist dieses Zersetzungsmaß nur als „sehr gering“ zu bezeichnen.

b) Zersatz aus Sandsteinen, Kalken, Konglomeraten.

1. Nur der Quarz und, bei den Konglomeraten nämlich, die aus Granit-, Gneis- und Quarzitfragmenten bestehenden Gemengteile sind gegenüber den an Menge geringfügigen BW. widerstandstark; das kalkige, tonige oder limonitische Bindemittel, von dem in den hier in Frage kommenden Gesteinen des DG. zwischen 3,50 und 6,50 % vorkommen, wird auch bei sehr geringer Durchfeuchtung des Gesteines

ausgeräumt, vorausgesetzt, daß die Möglichkeit einer Absickerung besteht (bei den Versuchen im Glaszylinder natürlich stets gegeben); liegt eine solche Möglichkeit nur in sehr beschränktem Maße vor, z. B. bei sehr dichten, bindemittelarmen Konglomeraten oder Sandsteinen, wie im Südteile der Serra de Ibiapaba (Cearà), so reichern sich die liegenden Schichten allmählich an Limonit an.

2. Weil im wesentlichen nur die Bindemittel, nicht aber die Grundbestandteile der Gesteine dieser Gruppe vom BW. angegriffen werden, beschränkt sich die Zahl der Neubildungen auf wenige Minerale; am häufigsten findet sich der Austausch von Ca gegen Mg in dem kalkigen Bindemittel; Gips, Aragonit und ein nach Kristallform und Bauschanalyse dem Apophyllit gleich zu setzendes Mineral wurden in deutlich übersehbaren Individuen identifiziert.

3. Die in den Versuchen erreichten auf ein Jahr und die mittleren Niederschlagsverhältnisse des DG. in einem Normaljahr umgerechneten Gesteinsumsetzungsprozesse erfassen zwischen 0,3 und 0,8% des Gewichtes des Zersatzes; auch hier ist das Zersetzungsergebnis also sehr gering im Vergleich zu dem in einem von Vergärungsprozessen betroffenen Sandstein-Kalk-Konglomerat-Komplex vor sich gehenden Substanzumsatz. Für diese Versuchsreihe dürfte Versuchsergebnis und natürliche Wirklichkeit sehr nahe kongruent gewesen sein, wie noch besonders bemerkt werden soll.

II. BW. in transportierten Schichten.

a) BW. in durch Wasser zusammengeführten Schichten.

Hier sind diejenigen Wassermengen zu behandeln, welche sich in den unter dem Namen „Vazantes“ (d. h. eigentlich „Ebbfelder“) eifrigst für landwirtschaftlichen Zwergbetrieb in Anspruch genommenen Geländeflecken in den flachen und eine eigentliche Fließrinne nicht oder nur wenig angedeutet enthaltenden Trockentälern vorfinden. Derartiger Vazantes finden sich im DG. (innerhalb des Isohyeten von 40—60 cm) gemäß sehr genauen Aufnahmen (1930/35) rd. 40 000 ha, aufgeteilt in Parzellen von 0,1 ha an aufwärts, beansprucht von der Kultur von Bohnen, Mais, Wurzeln (hauptsächlich Maniok), ein wenig Zuckerrohr und Baumwolle; mit dieser Hektar-Anzahl machen die Vazantesbetriebe fast $\frac{2}{3}$ des im DG. überhaupt in annähernd stetiger Benutzung stehenden Wirtschaftsareales aus.

Geographisch ist eine Vazante (V.) ein in der gelegentlichen Wasserdurchflußrichtung langgestreckter Bodenfleck, welcher im Querdurchschnitt etwa die Gestalt eines Kreisabschnittes, in den Längsrichtungsdurchschnitten die eines mehr oder weniger langgestreckten Dreiecks mit annähernd gradliniger Außenbegrenzung und

sich den Vertiefungen des Liegenden anpassenden unteren Begrenzungslinien hat. Innerhalb eines derartigen Geländefleckes werden die verschiedensten Mächtigkeiten getroffen, von 10 cm bis auf 3 m; die Durchschnittsmächtigkeit liegt etwa bei 0,9 m. Die talwärts gelegene Begrenzung der V. wird meist von einer das Trockental durchziehenden Gesteinsbarre gebildet.

Von diesen Vazantes unterscheidet der eingesessene DG.-Bewohner scharf die Schwebablagerungen in den nur zur Zeit eines Hochwassers durchflossenen Seitenteilen oder außerhalb des eigentlichen Bettes eines stetigen Flusses, und zwar mit der Bezeichnung Varzea, ebenfalls die Lager feinen Schlickes in und neben ins Meer gehenden (auch immer stetigen) Flüssen, dort gebildet, wo das süßere Flußwasser ins Flutwasser eintritt und seine Suspensionen rasch niederschlägt; diese Geländestücke haben die präzisere Bezeichnung Cambôa (Gambôa). Sowohl die Füllungen der Varzeas wie die der Gambôas unterscheiden sich sehr weit von denen der echten V.; weil sie größtenteils überhaupt nicht im eigentlichen DG. wie es für diese Arbeit umschrieben wurde, liegen, wurde ihrer hier nicht gedacht.

Die Ausfüllung der echten V. intermittierender Flüsse des DG. stellt sich als eine meist deutlich geschichtete Aufeinanderfolge von feinsandigen mit geringen organischen Resten untermischten Ablagerungen aus Wassertätigkeit dar, bei welchen fein- bis feinstonige und kolloide Sortimente sehr weit zurücktreten oder vollkommen fehlen, gerade durch dieses Fehlen unterscheiden sich die echten V. von den Varzeas und Gambôas bereits bei der ersten Bestandesuntersuchung.

Nur an den wenigen Stellen, wo der intermittierende Fluß ein tiefes Talstück ausgearbeitet hat oder vorfand, finden sich unterhalb der eigentlichen Füllung der V. Blöcke oder grobe Gerölle von Wandabstürzen solange die V. noch „jung“ ist; an den sonstigen Stellen liegt die Füllung unmittelbar dem Sohlengestein auf oder aber einer einige Zentimeter starken Schicht von Windschliffstaub, welche gelegentlich noch Reste einer ehemaligen Salzverkittung zeigt. An den Blöcken und Geröllen arbeitet recht rasch die Tiefenverwitterung durch die Salzlösungen des V.-Wassers, weshalb sie in V. von einigen Jahrzehnten Alters aufgeteilt und meist völlig umgewandelt sind; ihre ehemalige Anwesenheit kann nur aus der Verschiedenheit der petrographischen Beschaffenheit innerhalb des V.-Körpers erschlossen werden. Sehr oft sind auch rundhöckerartige, in Umwandlung begriffenen Geschieben täuschend ähnliche Köpfe des Sohlengesteins vom Orte der Bildung der V. anscheinend innerhalb der V.-Füllung vorhanden: eine gründliche Schurfuntersuchung um das Gebilde klärt über den noch bestehenden Zusammenhang mit dem Sohlengestein auf; namentlich dann, wenn der Durchfeuchtung unterworfenen Windschliff-Staubschichten um derartige aus dem Untergrund aufragende Gebilde gelagert sind, wird, ausgenommen bei sehr widerstandsfähigen

Gesteinen, der Zusammenhang durch messerschnittähnliche Durchnagung des Schichtkopfes aufgehoben und vom ehemaligen Sachverhalte zeugt nur die petrographische Identität einer losen Knolle in der V. mit dem Liegendgestein.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Niederschläge des inneren DG. sich auf wenige Minuten Dauer zusammendrängen; ergreift ein solcher, überdies noch auf eine kleine Fläche konzentrierter, Starkregen einen vorwiegend aus Splitterschutt bestehenden Teil eines Zersatzmantels, so läßt sich beobachten, daß die feinsten Kornsortimente überhaupt nicht benetzt, sondern schwimmend weggetragen werden; es ist als sicher anzunehmen, daß sich diese geringstmässigen Staubteile an ihrem ursprünglichen Liegeplatze mit einer tragenden Lufthülle umgeben konnten. Erst dann wenn durch den Erstteil des Regengusses eine „Auswaschung“ eingetreten ist, geraten im weiteren Verlaufe des Regens die gröberen Fragmente des Splitterschuttes in Bewegung, soweit die Schleppkraft des Wassers ausreicht. Diese Erscheinung zeigt sich stets und überall im DG. bei den den die Hauptregenzeit einleitenden kräftigen von Wind begleiteten Gewitterregen. Jeder nachfolgende Regen findet dann bereits vorgereinigten Splitterschutt vor. Wegen dieser, von den Umständen bei Starkregen auf Großurwaldzersatz im immerfeuchten Tropengebiet vollständig abweichenden Geschehnisfolge findet sich in den echten V. stets ein aufbereitetes Korngemenge, dessen Korngrenzen nur von der Schleppkraft des Wassersturzes abhängig sind. Um diese Verhältnisse unge-
trübt durchschauen zu können, muß man allerdings Gelegenheit haben, ganz „junge“ Vs. zu untersuchen; schon in mehr als 3 Jahre alten Bildungen sind die Ersterscheinungen verwischt.

Je nachdem wie stark eine Zersatzhülle auf ursprünglicher Lagerstätte durch Sonne, Niederschläge und Wind bearbeitet wurde, ehe sie zu einer V. umgelegt wurde, besteht der V.-Inhalt aus gut voneinander getrennten Mineralen oder noch aus Gesteinsfragmenten mit mehreren Mineralen. Die V. aus Granit, Gneis und kristallinen Schiefern enthalten, ungerechnet die Neubildungen, etwa 40 noch deutlich identifizierbare Minerale, die aus Sandsteinen, Konglomeraten und Schiefern gebildeten etwa die Hälfte. In einem kleineren Muster (im Glas oder Sack z. B.) ist eine V.-Füllung nur durch sehr genaue Untersuchung von einer auf dem Waschtrog (batea) bearbeiteten Seifenlagerstätte zu unterscheiden: meist ist der Inhalt einer solchen Seife etwas mehr gerollt.

Den zu ihrer Bewegung erforderlich gewesenem Wasservorrat behalten die Haufwerke (welche nach Art der aus Alaska und vom Ural beschriebenen Blockströme abkommen, etwa im Maßstabe 1:500 o. ä.) zu einem großen Teil bei sich; Verf. fand z. B. ganz frische V.-Fül-

lungen, welchen außer dem sie bringenden Regenguß kein weiteres Wasser zugefallen war, mit 23—27% bei 105° entfernbarem Wasser. Einer Versickerung entgeht das Wasser, weil die Niederlagsstelle meist, selbst wenn sie dauernder Ausblasung durch Wind ausgesetzt gewesen sein sollte, entweder durch Salzverkrustung wirksam gedichtet ist oder aber durch Bildung von Häutchen von Wasser gedichtet wird; das Hangende unterliegt ebenfalls meist alsbald einer Verdichtung durch Windschliffstoff¹⁾; beide Umstände sind für die landwirtschaftliche Nutzung der Geländestelle besonders wertvoll. Erst bei fortschreitender Zerkleinerung der Kornmenge durch Zersetzungsprozesse und vervielfachter Ausbildung enger Porenkanäle kann eine Docht- oder Heberwirkung zustande kommen, wodurch ein Teil des Wassers der V. die untere Begrenzung zu übersteigen vermag²⁾.

Gerät der Ablauf eines neuen Starkregens in dieselbe Fließrinne, so kann sich auf der ersten V.-Schicht eine zweite niederlegen; hierbei wird die der ersten aufgewehte Staubschicht entweder größtenteils, nämlich bis auf die in die Porenräume eingeblasenen Staubmengen, ausgeräumt, wegen der Unbenetzbarkeit des Staubes in rasch fließendem Wasser, oder aber erhalten, was dann eintritt, wenn sie zwischen den Regengüssen mittels der in ihnen vorhandenen Salzpartikel verkittet worden ist. In jedem Falle bleibt die Aufeinanderfolge mehrerer Belegungen auf lange Zeit hinaus sichtbar; besonders deutlich können Übersüttungen aus Granit, Gneis oder kristallinen Schiefen aus bestimmten „Leitmineralen“ identifiziert werden, viel weniger gut solche aus Sandsteinen oder Kalken.

¹⁾ Im März 1933 beobachtete Verf. an der Serra de Ibiapina im westl. Ceará zufällig die Niederlage einer V. Ein Guß von 25 Minuten Dauer, welcher dem Regenmesser 12,5 mm lieferte, brachte etwa 36 m³ durch Wind sauber ausgeblasenen Granitschutt in Gestalt eines Miniatur-Blockstromes in ein 55—65 m entferntes etwa 18 m tiefer gelegenes Trockenbett; die V.-Masse geriet auf ihrer ursprünglichen Unterlage in Bewegung, nachdem etwa $\frac{4}{5}$ des Regengusses (welcher nicht mehr als rd. 5 ha näßte) gefallen war. Eine Stunde nach Ende des Regens genommene Gesteinsproben aus 15 und 40 cm Tiefe des V.-Körpers ergaben bzw. 18,7 und 22,2 % Wasser. 48 Stunden später war bereits eine mindestens 5 und durchschnittlich 22 mm starke Staubschicht auf der V.-Oberfläche niedergelegt, wobei stellenweise die obersten 4—7 mm des Gerölles mit ausgefüllt worden waren. Die untersten Millimeter der Staubschicht begannen durch Durchfeuchtung zusammenhängend zu werden. Die meteorologischen Daten der 3 in Frage kommenden Tage waren folgende: Lufttemperatur 1^h a. m.: 12—13°, d. t. 13^h: 37—38,3°, rel. Feuchtigkeit 66—75 %, direkte Besonnung 65—73 % der Tageslänge.

²⁾ Der Hauptgegenstand der V.-Landwirtschaft, die Maniokwurzel (*Jatropha manihot* L.), braucht zur Erzeugung von 1 kg Trockensubstanz 125 kg Wasser; die durchschnittliche Ernte von 3600 kg Wurzeln je Hektar (wasserfrei gerechnet) beansprucht demnach rd. 450 m³ Feuchtigkeit.

Aufeinanderfolgen mehrerer V.-Schüttungen sind, soweit Verf. zu übersehen in der Lage ist¹⁾, ziemlich selten anzutreffen; der Grund hierfür ist die schon erwähnte große Unregelmäßigkeit in der Verteilung der Niederschläge und, wie wir hinzufügen können, die jedenfalls noch viel unregelmäßigere Verteilung solch starker Niederschläge, welche zum Abkommen einer echten V.-Füllung Veranlassung geben können; hinzu kommt noch, daß jede V., sobald sie nur zur Kenntnis gelangt, raschest durch die Pflanzarbeiten gründlich verändert, d. h. meist in ihrer Leistungsfähigkeit gemindert, umgewühlt, zerstört wird²⁾.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Profile zweier Gruppen von je einigen nahe, beieinander liegenden und z. T. mehrmals belegten V. zeigt die Tabelle 2 (S. 234); zu ihr seien folgende Erläuterungen gegeben.

Die im ersten Teil der Tabelle unter „St; Wi“ registrierten Schichten bestanden übereinstimmend bei allen drei V. zu 72—75 % aus Quarz mit einigen Zirkonen, zu 20—22 % aus einem Gemenge von winzigen Glimmer- und Feldspatfragmenten: die Reste von 5—8 % waren wasserlösliche untereinander ähnliche, aber nicht identische Salzgemenge, in welchen K, Na, Mg, Spuren von Fe einerseits, Cl, SO₄, NO₃ und PO₄ andererseits nachgewiesen werden konnten. Nur 2 % des Staubes waren größer als 0,1 mm; 7 % lagen zwischen 0,01 und 0,005 mm Korngröße, 71 % waren kleiner als 0,005 mm; erst nach längerem Schütteln konnte der Staub benetzt werden. Nur vereinzelt wurden organische Fragmente, in Gestalt von Blatthaaren und Samenschalenschuppen gefunden.

Die in den Vorkommen „B“ und „C“ registrierten Salzkrusten S₁ und S₂ bestanden zu 28,3 bzw. 42,8 % aus in kaltem Wasser Unlöslichen, rd. 70 % Quarzstaub und 30 % „Rohton“; in den 71,7 bzw. 57,2 % „Lösliches“ wurde folgender Bestand ermittelt.

%	Ca	Mg	K	Na	Fe	Cl	SO ₄	NO ₃	PO ₄	Summe:
S ₁	19,05	2,25	3,18	12,42	0,11	22,22	33,65	3,95	3,18	100,01
S ₂	14,55	1,26	5,25	10,46	0,08	11,82	54,48	1,14	0,94	99,98

¹⁾ Verf. hat im Laufe der Jahre etwa 60 % aller V. kennen gelernt und unter ihnen nur rd. 7 % mehr als einmal belegte gefunden. Varzeas (s. o.) werden natürlich periodisch belegt.

²⁾ Die Überlieferung der Bewohner des DG. stellt fest, daß es an jedem Punkte nur einmal alle 20 Jahre einen Großniederschlag mit zerstörenden Wirkungen gibt; gestützt hierauf hat man z. B. vollständig verlandete Staubecken ohne weiteres bepflanzt und mit Wohnungen besetzt, ohne dem wieder einmal zu erwartenden Wasserzufluß, zu dessen Speicherung doch die Stauanlage gebaut wurde, eine Fließrinne und einen Überlauf offen zu halten!

Tabelle 2. Aufbau einiger Vazantes.

I. Aus Granit, Gneis, kristallin. Schiefer.

Gebiet des Columy-Flüßchens (Ceará; 6°1' südl. Br., 40°42'30" westl. L., 680 m über dem Meeresspiegel).

Vazante „A“ (180 m ² , 55 m ³ , neugelegt)	Vazante „B“ (550 m ² , 375 m ³ , unbe- stimmten Alters)	Vazante „C“ (320 m ² , 260 m ³ , dreimal belegt)
Entfernungen: $\left\{ \begin{array}{ll} \text{Luftlinie A—B 130 m} & \text{B—C 80 m} \\ \text{im Talweg A—B 165 m} & \text{B—C 135 m} \end{array} \right\}$ Mitte bis Mitte		
Profile gewonnen durch Bohrungen (10 cm Durchm.) in den Längsachsen, nahe Mitte. Maße in Zentimetern von Oberfläche abwärts.		
0—12 St; Wi*)	0—5 St; Wi	0—11 St; Wi
12—36 „a“; 19,5 % Wasser (W ₁)	5—11 Salzkruste (S ₁)	11—23 Sand; Wa*)
36—41 Verkieselung	11—57 „a“; 23,3 Wasser (W ₂)	23—27 Salzkruste (S ₂)
41—46 St; Wi	57—72 Verkieselung	27—48 „a“; 22,5 % Wasser (W ₄)
bei 46 anstehender Gneis	72—85 „c“; 22,9 Wasser (W ₃)	48—53 St; Wi
	85—91 Verkieselung	53—88 „b“; 21,5 % Wasser (W ₅)
	bei 91 anstehender Gneis	88—94 Verkieselung
		94—105 Salz-Sand-Ton- kruste
		105—119 „c“; 18,8 % Wasser (W ₆)
		bei 119 anstehender Glimmerschiefer

II. Aus Sandsteinen, Kalken, Konglomeraten.

Vom Rio dos Porcos, Grenze Pernambuco/Ceará (7°45' südl. Br., 39°24' westl. L., 770 m Höhe über dem Meeresspiegel)

„D“, 440 qm, 190 m ³ unbestimmten Alters	„F“, 385 qm, 140 m ³ unbestimmten Alters
Entfernung D—F: Luftlinie und Talweg 485 m (Mitte bis Mitte)	
0,0 —0,25 St; Wi	0,0 —0,03 St; Wi (Decke fast abge- blasen)
0,25—0,48 Sandstein u. Kalk, in Ver- kittung durch Kalk begrif- fen	0,03—0,29 Sandstein, in Zementie- rung durch Kalk begriffen, 22,5 % Wasser (W ₈)
0,48—0,62 Fast entkalkter Sandstein, 23,5 % Wasser (W ₇)	0,29—0,35 Überschüttung mit Eisen- erztrümmern (Roteisen- stein)
0,62—0,74 Verkieselter Kalk	0,35—0,69 Sandstein in neuer Ver- kittung begriffen, 13 % Wasser (W ₉)
0,74—0,77 St; z. T. verkrustet	0,69—0,73 Fe-reiche Verkieselung v. Kalkstein u. Sandstein
bei 0,77 anstehender verkiester Sandstein	

*) Abkürzungen: Wa Wasserfrachtgut, Wi Windfrachtgut, St Staub-
überwehung. — Bei „Wasser“ sind die %-Zahlen Volumprozent.

Trotz der großen Nachbarschaft der Ablagerungen zeigt die Untersuchung bedeutende Verschiedenheit in der Zusammensetzung.

Das bei „C“ registrierte Vorkommen von „Sand“ unter der oberflächlichen Staubschicht ist wahrscheinlich ein nur durch Wasser herbeigebrachtes Lagerstättenglied; außer einigen TiO_2 -Flittern und Magnetitkörnchen enthält die Schicht nichts als ein Quarzkörnergemenge von 0,1—1,0 mm Korn; einige Stellen zeigten sich in beginnender Verkrustung durch SiO_2 -Häutchen, wobei in zollgroßen Plättchen der Bohrprofilsäule eine geringe Biegsamkeit der verkittenden Korngemenge festgestellt werden konnte.

Das in allen 3 Profilen auftretende Schichtenglied „a“, in „A“ den einzigen, in „B“ und „C“ den obersten BW.-Vorrat von mehreren bildend, setzte sich zu bzw. 86, 79, 84 % aus durchaus reinem Quarz und bzw. 14,21, 16 % aus einem Gemenge von etwa 30 Neben- und Übergemengteilen von der Art und in den Prozentsätzen zusammen, wie die in der Nachbarschaft anstehenden Gneise und Granite sie darbieten. Je weiter nach dem Liegenden zu, desto häufiger wurden in der Schicht die Überzüge auf den Mineralkörnern sowie die Verkittung der Haufwerke zu konglomeratähnlichen Gebilden; bis auf 57 cm Tiefe erwiesen sich die Verkittungsüberzüge hauptsächlich als aus Al_2O_3 und SiO_2 zusammengesetzt, darunter befand sich die bei „A“ als „Verkieselung“ bezeichnete Zone der Verkittung durch reine SiO_2 oder nur sehr wenig Fe_2O_3 bei der SiO_2 . Über den mutmaßlichen Bildungsvorgang dieser von oben nach unten SiO_2 -reicher werdenden Verkittungen konnte nichts festgestellt werden.

Das nur in der V. „C“ gegebene Schichtenglied „b“ stellte das Aufbereitungsergebnis eines in der Nähe anstehenden flaserigen Gneises dar; die Zugehörigkeit war beweisbar durch die beiderseits vorhandenen Übergemengteile Hornblende, Granat, Cordierit, Disthen, Titanit, Graphit und die z. T. noch gut erhaltenen Albitfeldspatreste. Fast $\frac{4}{5}$ der Ablagerung bestanden aus Körnern von 1,0—2,0 mm; sowohl gröbere als feinere Sortimente waren nur mit je weniger als 6—7 % vertreten.

Die Schichten „c“ entsprechen den Schichtengliedern „a“, wenn aus dem Vorrat an Neben- und Übergemengteilen dieser „a“-Schichten Eisenglanz, Titaneisen, Rutil, Magnetit, Topas, Turmalin, Zirkon, Zinnstein ausgelassen sind; über den Ort des Anstehens eines dieser Zusammensetzung entsprechenden Gesteines vermochte Verf. nichts zu ermitteln.

Bei den im 2. Teil der Tabelle 2 gegebenen V.-Profilen von der Grenze zwischen Pernambuco und Ceará besteht der wiederholt registrierte „St; Wi“ aus 88—94 % Quarz mit gleichen Anteilen von Kalk und Salzen im Rest; mehr als 80 % des Staubes sind feiner als

0,005 mm. Der in Profil „F“ ausgewiesene Roteisenstein ist in der Umgebung anstehend nicht gefunden worden¹⁾.

Gegenüber den im 1. Teile dieser Arbeit behandelten Inhaltsbestimmungen des offenen Wassers des DG. bietet die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung des BW. einige Schwierigkeiten, weil das BW. nicht in tropfbarer Gestalt vorliegt. Da bei längerem Zeitablauf zwischen Gesteinsentnahme und Untersuchung des den Gesteinskörnern anhaftenden Wassers ein Teil des letzteren verdunstet, müssen die Untersuchungen möglichst bald nach der Probenahme vorgenommen werden. Zur Erzielung jeweils genügender Wassermengen von den V.-Haufwerken eignet sich am besten die Zentrifuge, etwa in einer der dem anorganischen Chemiker vertrauten Formen von Hugershoff oder Richards und Stähler²⁾.

Die folgende Tabelle 3 stellt die an den verschiedenen BW.-Portionen der Tab. 2 (W₁ bis W₉) und einige bei anderen V. gefundenen Inhaltszahlen zusammen. Es ergibt sich aus diesen übereinstimmend, daß das BW. in den V., welche durch kurz vorher (und in geringer Entfernung!) niedergegangene Niederschläge zusammengeführt worden sind, nur sehr schwach mineralisiert ist, deswegen auch

Tabelle 3. Analysen von Bodenwässern verschiedener Vazantes (aus Tab. 2 u. a.).

Inhaltsstoffe	W ₁	W ₂	W ₃	W ₄	W ₅	W ₆	W ₇	W ₈	W ₉	A*)	B*)	C*)
Gehalte des Bodenwassers in Milligramm je Liter												
Cl	12,2	13,8	5,8	11,2	32,5	17,3	14,5	13,8	0,0	32,3	41,0	12,5
Fe ₂ O ₃	8,5	12,7	33,1	15,3	8,6	21,0	6,8	11,1	17,4	16,3	n. b.	30,0
SiO ₂	6,0	4,0	11,1	8,0	3,5	7,5	4,4	10,3	13,2	n. b.	14,8	10,0
CaO	22,0	14,2	16,7	17,8	n. b.	9,8	14,6	23,6	33,5	38,1	27,5	42,1
MgO	11,5	5,5	10,4	6,8	7,2	13,4	10,6	Spur	14,6	Spur	32,6	15,5
SO ₃	18,5	Spur	17,3	23,6	15,5	32,6	27,4	13,5	Spur	10,7	51,5	20,6

*) Vorkommen der V. A, B, C:

A Rio Pavellas, Ceará: 6° 0' s. Br., 40° 20' w. L., Gneiszersatz, 55 cm mächtig.
— B Rio Ignatú, Ceará: 6° 30' s. Br., 39° 30' w. L., Kreide (?) Sandstein, 85 cm st.
— C Rio Aguiar, Parahyba: 7° 20' s. Br., 38° 15' w. L., Schieferersatz, 80 cm st.; BW.-Gehalte in den V.-Schichten A—C rd. 22,5‰.

¹⁾ Daß bisher (1930) keine dieser V. von der Landwirtschaft reklamiert wurde, ist in dem absoluten Fehlen von schöpf- und trinkbares Wasser liefernden „nahen“ Wasserstellen begründet. NB. Unter einer „nahen“ Wasserstelle versteht man dort oben eine solche in 5—12 km Entfernung, zu welcher eine Reise um 2 Fäcchen mit Wasser sehr zweifelhafter Beschaffenheit nicht mehr als einen guten halben Tag und nur ein Tragtier beansprucht!

²⁾ Verf. arbeitete mit einer (wahrscheinlich) amerikanischen Laboratoriumszentrifuge von einer der Hugershoffschen sehr ähnlichen Bauart; der Apparat war von der Leitung der Zuckertabrik Catende (Pernambuco) dankenswerterweise ausgeliefert worden. Die jedesmalige Ladung betrug 1 dm² Haufwerk.

nur eine sehr geringfügige Wirkung auf das einschließende Gestein auszuüben in der Lage ist. Dies gilt selbst für die aus Kalken und durch Kalk zementierten Sandsteinen aufgebauten V.-Teile. Diesem Sachverhalte entspricht auch die Tatsache, daß die Menge und Zahl der Neubildungen von Salzen auf den Korngemengen sehr klein ist: außer Steinsalz, Gips, Limonit und wenig Opal wird nichts gefunden.

Dieser „theoretische“ Geschehnisablauf erleidet dann eine weit ausgreifende Änderung, wenn der BW.-führende Horizont der V. eine Zufuhr von atmosphärischem Wasser in Gestalt von aus der Bodenluft kondensiertem Wasserdampf, auf längere Zeit unterbrechungslos konzentriert, zu bekommen in der Lage ist. Die Bedingungen für eine solche Wasserzufuhr sind an vielen V. gegeben: der Boden ist auf lange Zeit hinaus vollständig nackt, die Tageshöchsttemperatur liegt (Juli-Dezember) um 36° , die Mindesttemperatur um 12° , die 275–300 Sonnenstunden je Monat entsprechen 75–83% der überhaupt besonnbaren Tageslänge, die relative Feuchtigkeit beträgt durchschnittlich 85%, für die Bodenoberfläche beträgt der Unterschied der täglichen Wärmeextreme im Mittel 38° , für eine Tiefe von 25 cm noch 30° ; trotz der durchaus fehlenden Niederschläge aus Regen — selbst wenn einige Millimeter Regen fallen sollten, kommt wegen der Totalverdunstung nichts zur Infiltration — lassen sich zur angegebenen Jahreszeit Wochen hindurch, ununterbrochen und nur mit einigen Prozent Schwankung um das Mittel, jeden Morgen, am besten etwa 1 Stunde vor Sonnenaufgang, ehe der Windzug einsetzt, in den oberen V.-Schichten, falls diese nicht durchaus durch Windschliffstaub oder Ausscheidungen von Salzen verstopft sind, Wasserzufuhren von 4,40 bis $8,55 \text{ dm}^3 \text{ je m}^3$ Gestein feststellen¹⁾, wobei nur die obersten 20 cm Gesteinslage berücksichtigt wurden. Um sich die Gewißheit zu verschaffen, daß nicht etwa kapillar aufgezogenes Wasser zur Feststellung gebracht wurde, hat Verf. den stagnierenden V.-Wasservorrat möglichst weitgehend vorher durch Einspritzung einer auf 1:1000 verdünnten Wurzelabkochung der Cucurbitacee *Trianosperma tayuyá* Mart., welche ihren sehr starken Geruch Monate lang in irgendeinem Erdboden unter den verschiedensten äußeren Bedingungen unverändert beibehält, gekennzeichnet.

¹⁾ Verf. ermittelte diese Werte durch Zusatz von Calciumkarbid zu bestimmten Gesteinsvolumen und Feststellung des entwickelten Azetylens nach dem von Dupré (Analyst 31, 213, 1906) angegebenen, wenn auch nicht überwältigend genauen Verfahren; die Gesteinsproben wurden jedesmal bei der in ihnen herrschenden Höchst- und Mindesttemperaturen mit einem genau 0,1 dm fassenden Probenstecher entnommen; bei einiger Übung nimmt eine Feuchtigkeitsfeststellung einschl. Rechnung 15–20 Min. in Anspruch.

Die Besichtigung eines mit Kondensatwasser versehenen V.-Haufwerkes lehrt, daß dieses BW. in der Gestalt einer dünnen Haut die Gesteinsfragmente überzieht, auch zwischen Spitzen eines Fragmentes oder zwischen den Rändern eines muschligen Bruches meniskenartig ausgespannt ist, wobei die Mitte eine auf einige Zehntel eines Millimeters schätzbare Stärke erreichen kann; tropfbares BW. der genannten Entstehung hat Verf. bisher noch nicht gesehen. Es ist aber wahrscheinlich, daß ein Teil des Kondensats seinen Weg zur Tropfenform und damit zur Abwärtsbewegung findet, um auf diese Weise zur Ergänzung des Grundwasservorrates beizutragen; aus den ariden Gebieten von DSWA. wurde derartiges bereits zweifelsfrei beobachtet, der gleiche Vorgang dürfte sich also wohl auch im brasilianischen DG. vollziehen. Eine unmittelbare Untersuchung der Beschaffenheit des BW. aus Kondensationsvorgängen ist zwar unmöglich, dagegen kann aus den Wirkungen auf das behaftete Gestein manches erschlossen werden.

Werden nur die häufig in den V.-Haufwerken vorkommenden Minerale und Gesteinsfragmente berücksichtigt, so läßt sich feststellen, daß keines derselben einer verhältnismäßig schnellen Korrosion entgegen, welche unter Ausbildung von Überzügen, Haarspaltenfüllungen und Anfressungen, zwar nur u. d. M. sichtbar und nur durch Mikroanalyse nachweisbar, tätig ist. Quarz verliert seinen Glasglanz und überzieht sich mit einem deutlich körnigen, kreibig-matten, gelbgefärbten Film; Feldspat wird matt und oberflächlich schuppig, bedeckt sich mit körnigen oder faserig-haarigen winzigen Aggregaten, Eisenglanz, Magnetkies präsentieren sich mit roten oder rotbraunen erdigen oder schuppigen Überzügen, Ilmenit und Magnetit erscheinen gerieft und mit schutzzrindenähnlichen schillernden Häutchen belegt, Apatitindividuen sind rauhfächig geworden oder zeigen Andeutungen von Korrosionsnarben, Granaten sind z. T. matt, z. T. fleckig, Pyrit ist rotbraun geworden und zeigt feuchte Oberfläche. Nur Wolframit, Zirkon, Topas und Hornblende werden noch wie frisch aussehend gefunden. Bei allen veränderten Mineralindividuen findet man die Härte um wenigstens einen Grad gemindert, je nach dem molekularen Aufbau lassen sich die Körner auf harter Unterlage aufblättern oder zu kleineren Körnern zerreiben oder zeigen unter einer veränderten Außenschicht noch unveränderten Kern; das spezifische Gewicht hat meistens erhebliche Einbuße erlitten.

Die mikrochemische Untersuchung dieser Überzüge¹⁾ ergibt als bemerkenswertes Neues die Tatsache, daß diese zu 96 % aus Nitraten

¹⁾ Da infolge der periodisch (innerhalb von 24 Stunden je einmal) eintretenden Kondensierung und Verdunstung von Wasserdampf in den Haufwerksporen die Bildung und Fortführung der hier zur Besprechung kommenden Neubildungen

bestehen, denen Chloride, Sulfate, und Phosphate als (wahrscheinlich für den Gesteinszersetzungsprozeß unwesentliche) Verunreinigungen beigemengt sind. Unzweifelhaft identifiziert werden konnten folgende Nitrate:

1. von Ca auf Apatit, Orthoklas, Kalkstein, Diopsid (geordnet nach der Häufigkeit des Auftretens),
2. Von Mg auf Orthoklas, Kalkstein, Kalkeisengranat (dgl.),
3. Von Fe auf Apatit, Magnetit, Eisenglanz, Biotit, Rutil, Pyrit (dgl.),
4. Von Na in Verbindung mit Na_2SO_4 (in tafeligen monoklinen Kristallen — vielleicht „Darapskit“ (? Verf.) auf einem Oligoklas,
5. Von Na in Verunreinigung mit Na-Chlorid und -Sulfat auf Muskovit und Orthoklas¹⁾.

Diese Neubildungen liegen durchweg deutlich erkennbar vor, an einigen können sogar Kristallflächen erkannt werden; nur als formlose (kolloide? Verf.) Überzüge finden sich einige Verbindungen der Phosphorsäure, z. B. ein wasserhaltiges Fe-Phosphat (auf Magnetit, Apatit und Eisenglanz), ein wasserhaltiges Eisen-Aluminium-Phosphat (auf Orthoklas, Apatit, Titaneisen) und ein Ca-Al-Phosphat (auf Orthoklas und Kalkstein).

Die oben erwähnten Neubildungen von Chlorid und Sulfat beschränken sich auf Gips und Steinsalz.

Über den Weg der Bildung der Nitrate ist außer der Tatsache, daß sich die grundlegenden N-Verbindungen in der Luft finden, keinesfalls aber aus organischen Zerfallsprodukten stammen, nichts sicheres bekannt; von der Aufstellung einer Hypothese, etwa unter Einbeziehung der Tätigkeit freien N sammelnder Bakterien oder des gegenüber anderen Gegenden beträchtlichen Gehaltes der Luft an H_2O_2 und O_3 ²⁾ im DG. muß, bis die einstweilen noch geringfügigen Beobachtungen organische Verbindung erfahren haben, abgesehen werden.

usw. pulsiert, sind zur Klarstellung der Verhältnisse und Vorgänge täglich viele winzige (2—5 cm³ große) Gesteinseinzelpuben zu ziehen, von denen vielleicht 2 zur Probe und Gegenprobe ausreichen; die Proben sind behutsam auszubreiten und vollkommen lufttrocken zu machen; wegen der Nichttransportierbarkeit muß die Untersuchung am Orte der Probeentnahme vorgenommen werden, was ja angesichts der Kompaktheit selbst einer vollständigen Ausrüstung zur Mikroanalyse keine großen Schwierigkeiten bietet.

¹⁾ Die Nitrate unter 1 bis 5 sind ebenfalls in der Reihenfolge ihrer Häufigkeit (absteigend) angeordnet.

²⁾ Beobachtete Gehalte: H_2O_2 0,09—0,135 mg/l Tau; letzterer wurde gesammelt mit der vom Verf. in Z. f. Weltforstwirtschaft. I, H. 7, S. 418 (1933/4) beschriebenen Vorrichtung; die H_2O_2 -Bestimmung geschah nach Rogai (Zentralbl. I, 399, 1915); Ozon: Spuren: HNO_2 : 1,35—1,85 mg/m³ Luft.

Die durch die angedeuteten Nitrat- usw. Bildungen hervorgerufenen Gesteinsumsetzungsprozesse ergreifen erheblich größere Substanzmengen als im anstehenden Zersatz oder auch im nicht durch kondensierte Luftfeuchtigkeit belegten V.-Inhalt; die hier vorgenommenen Messungen (durch Auslaugung der Neubildungen erledigt) konnten sich nicht gerade großer Genauigkeit rühmen, erlauben aber festzustellen, daß zwischen 0,45 und 1,15 % des erfaßten V.-Inhaltes jährlich in lösliche Form übergeführt werden. In guter Übereinstimmung hiermit befinden sich Kulturversuche des Verfassers mit *Ricinus sanzibarinus* in Saatkästen¹⁾, unternommen unter gleichen Umweltbedingungen.

(Daß in einzelnen V. ein besonders rasches Pflanzenwachstum erzielt wird, ist den Bewohnern des DG. längst bekannt; nur wenig Nutzenanwendung kann aus dieser Kenntnis gezogen werden, weil derartige V. ausnahmslos sehr hoch und meistens zu weit von Wasserstellen entfernt sind.)

b) BW. in durch Wind zusammengeführten Schichten.

Durch Wind zusammengeführte Bodenbedeckung hat im brasilianischen DG. eine außerordentlich große Verbreitung: die auf rd. 35,4 % des DG. oder 191 500 qkm anzusetzende durchaus vegetationslose Fläche besteht zu mindestens 6—8 % aus solcher; die durchschnittliche Mächtigkeit ist etwa 3 m, 5—6 m dürfte die größte Stärke sein, die zusammenhängend bedeckten Flächen erreichen oft nur einige Hektar, weil nur flache Geländevertiefungen eingeebnet werden, an deren Rändern festes kahles Gestein ansteht. Einen Quadratkilometer oder mehr zusammenhängend bedeckende Windschliffmassen sind selten.

Die mechanische Analyse einer großen Zahl von derartigen Schichten hat ergeben, daß nur wenige, selten mehr als 3 % der Körner des Gemenges größer als 2 mm sind, die Klassen von 2—0,5 mm nehmen 12—15 %, die von 0,5—0,1 weitere 18—23 % auf sich, alles weitere, d. h. 60—68 %, umfaßt die Korngemenge unter 0,1 bis auf 0,001 mm. Dies gilt übereinstimmend für Schliffgemenge aus Graniten, Gneisen, kristallinen Schiefen wie für solche aus Sandsteinen, Kalken oder Schiefen.

¹⁾ Es wurde in 30 Tagen folgendes Grüngewicht erzielt:

auf Granit-Gneiszersatz:	von 100 Samen	338 g, Index 100
„ Kalkstein-Sandstein:	„ 100 „	1525 g, „ 451
auf V.-Inhalt mit Nitratbildung:	„ 100 „	2668 g, „ 789.

Das Verhältnis der aufgestellten Indexzahlen entspricht ziemlich genau den im Laufe dieser Arbeit gegebenen %-Zahlen abgebauten Gesteins der verschiedenen Zusammensetzungen.

Die chemische Untersuchung zeigt für die Sande aus Graniten, Gneisen und kristallinen Schiefern etwa 40, für die Schlichschichten aus Sand- und Kalksteinen einschl. Schiefer und Konglomerate rd. 20 verschiedene ursprüngliche Minerale, außerdem finden sich in beiden Gruppen noch einige „Kunstprodukte“. Steinsalz, Gips, Kalnitrat, Na-Salpeter, Bittersalz, Glaubersalz, Soda als Umhüllungen winziger Sandpartikel. In jedem Schlichsstaub finden sich außerdem 0,8—1,0 % Organisches, hauptsächlich in Gestalt von Samen, zur geringeren Menge als Pflanzenschuppen, Bruchstücke von Tierpanzern o. dgl.; auf den in die Dornbuschvegetation hineinführenden 3—5 Fuß breiten Tierpfaden, welche, soweit sie in den herrschenden Windrichtungen liegen, baldigst ausgeblasen werden, ist der Gehalt an Organischem etwas größer.

Über die durchschnittliche Zusammensetzung der Windschlifffelder (areaes) des DG. gibt die Tabelle 4 (S. 242) Auskunft; die untersuchten Muster waren Sammelproben von wenigstens je 150 gleichartigen oder petrographisch ähnlichen Fundstellen. Grobes (über 0,5 mm) und Feines der Haufwerke wurde getrennt untersucht (Zahlenreihen „G“ und „F“); über die Kolumnen der Löslichkeit in Regenwasser, ruhend oder bewegt, sowie bei längerer oder kürzerer Einwirkungsdauer s. w. u.

Da die den Windschliff liefernden Gesteine aus Mineralen sehr verschiedener Härte zusammengesetzt sind, besteht der Staub vorwiegend aus den weicheren Mineralen, um so mehr, je feiner er ist.

Selbst im trockensten Windschliff findet sich noch Feuchtigkeit: 0,45—0,8 % wurden z. B. noch in Stauben von 0,1—0,01 mm Korngröße aus Gneisen gefunden, 0,65—1,25 % in solchen von 0,5—0,1 mm Korn des gleichen Gesteins.

Ob innerhalb kurzer Zeit meßbare Mengen Luftfeuchtigkeit in Windschliffschichten zur Kondensation gelangen, konnte leider (hauptsächlich wegen Mangels geeigneter Gehilfen) nicht festgestellt werden, es ist aber wahrscheinlich angesichts der großen Reaktionsfähigkeit mancher Gesteinsschliffmaßen (s. u.).

Eine der bemerkenswertesten Eigenschaften des feinen Windschliffstaubes ist die große Zähigkeit, mit welcher er auch auf vollkommen trocknen und glatten Unterlagen haften bleibt. Ob hierfür die Gashüllen oder dünnste Feuchtigkeitsmäntel um die Staubteilchen, auf deren Bestehen aus der bereits erwähnten Schwimffähigkeit der Staube geschlossen werden muß, oder aber elektrische oder magnetische Phänomene verantwortlich erachtet werden müssen, bleibt noch klar zu stellen.

In den Windschliffstäuben liegt ein sehr energisches Gesteinszersetzungsagens vor, dessen Tätigkeit sich je

Tabelle 4. Zusammensetzung und Löslichkeit von Windschliffstauben.

	Grobes (G) ¹⁾	Feines (F) ²⁾	In Cl-freiem Regenwasser gelöst in					
			24 Stunden ruhend % von	genau 4 Wochen				
				ruhend % von		bewegt ³⁾ % von		
				G	F	G	F	G
A. Windschliffaufwerke von Graniten, Gneisen, kristallinen Schiefen								
SiO ₂ . . .	59,62	43,89	0,06	0,08	0,11	0,11	0,18	0,23
TiO ₂ . . .	0,03	0,01	Spur	0	Spur	0	Spur	Spur
Al ₂ O ₃ . .	15,01	20,66	0,25	0,84	2,43	2,95	3,84	5,25
Fe ₂ O ₃ . .	3,61	4,95	0,35	1,87	3,54	5,65	6,28	7,88
FeO . . .	0,81	1,61						
MnO . . .	0,04	0,06	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
MgO . . .	2,86	2,33	1,55	2,85	4,25	5,85	6,13	10,13
CaO . . .	4,65	6,25	0,60	0,85	3,72	5,15	4,85	6,60
Na ₂ O . . .	3,15	4,49	1,12	2,50	2,05	2,81	3,75	7,14
K ₂ O . . .	4,66	5,21	5,05	7,14	14,37	18,55	?	22,58
CO ₂ . . .	2,30	3,98	nicht bestimmt worden wegen eingetretener					
			Verluste in den Lösungsgefäßen					
SO ₃ . . .	0,61	1,44	10,00	15,60	22,80	25,55	26,50	n. b.
Cl . . .	0,91	1,45	23,75	40,50	37,20	55,85	n. b.	n. b.
P ₂ O ₅ . . .	0,09	0,22	n. b.	n. b.	12,55	?	18,80	?
H ₂ O								
chem. geb.	1,66	3,42	—	—	—	—	—	—
B. Windschliffaufwerke aus Sandsteinen, Kalken, Konglomeraten, mesozoischen Alters								
SiO ₂ . . .	45,50	41,22	Spur	Spur	0,55	?	1,15	?
Fe ₂ O ₃ —FeO	0,65	0,82	3,50	5,00	fast vollständig gelöst			
CaCO ₃ . .	48,70	49,32	2,50	7,22	18,55	23,00	unbestimmt geblieben	
MgCO ₃ . .	1,26	1,44	0,50	3,20	5,50	8,30	5,85	?
Alkalien .	2,35	4,35	2,65	3,55	6,12	10,66	unbestimmt geblieben	
Tonsubst. .	1,50	2,86	Spur	Spur	2,50	4,46	unbestimmt geblieben	

nach dem Grade der Durchfeuchtung durch Niederschläge verschieden äußert. Trifft nur Tau oder Nebel eine Staubschicht und ist diese außerdem durch Abblasen stark verringert in ihrer Mächtigkeit, so kann ein im Verhältnisse zur gesamten Masse beträchtlicher Teil durchfeuchtet und z. T. in Lösung gebracht werden; unter

¹⁾ Grobes: 0,5 mm Korn und gröber.

²⁾ Feines: unter 0,5 mm bis auf 0,002 mm.

³⁾ Rührung: Ansätze in den Bechergläsern (3 Proben, 10 g auf 2500 g Regenwasser) alle 24 Stunden mehrmals während 1 Min. gründlich umgerührt.

den entstehenden Verbindungen treten Karbonate und Nitrate hervor, deren Hauptangriffsobjekte Feldspat, Glimmer, Eisenminerale (für Karbonate) bzw. Kalkstein, Akzessorien von Granit und Gneis (für Nitrate) sind. Der Wirksamkeit der Nitrate scheint in erster Linie die Herausschaffung des Eisengehaltes der Minerale an deren Oberfläche zu sein, denn es läßt sich ein enger Zusammenhang zwischen der Stärke solcher Nitratlösungen und der Schnelligkeit der Bildung brauner bis rostroter Färbungen selbst auf anscheinend eisenfreien Mineralen, z. B. Quarzen und Kalksteinen, feststellen. Die Bildung dieser sehr dünnen Überzüge geht ziemlich schnell vor sich, die Beständigkeit ist aber nicht besonders groß, denn die Färbungen werden von irgendeinem stärkeren Regen meist wieder vollständig abgewaschen; eine Fixierung geschieht erst durch das Einwandern von kolloidaler Kieselsäure. Die Feststellung, daß bei diesen Überzügen ausschließlich Nitrate und nicht Hydroxyde vorliegen, ist durch Verf. durch mikrochemische Untersuchung einer großen Zahl von Neubildungen auf den verschiedensten Windschliffgesteinen des DG. getroffen worden. Mit der Herausschaffung des Eisen- (und Mangan-) gehaltes an die Mineraloberfläche geht eine Zerlegung dieser Minerale von den die Nitratlösungen eindringen lassenden Haarspalten oder Poren einher, durch welche der Grobkornbestand einer Windschliffschicht rasch reduziert wird: je intensiver gebräunt derartige Schichten sind — vorausgesetzt, daß ihre Lage im Raume zur Belegung mit Tau oder Nebel geeignet ist, um so feinkörniger ist ihr Inhalt und um so zerreiblicher, selbst wenn die die Schicht zusammensetzenden Minerale ursprünglich gegen Zerstörung durch die „gewöhnlichen“ Verwitterungsagentien sehr widerstandsfähig sind.

Wenn ein kürzerer sanfter Regen eine Windschliffschicht trifft, so erreicht nur ein sehr geringer Bruchteil davon tiefere Lagen, das allermeiste wird an der Oberfläche zur Bildung von Krusten festgehalten, in welchen zunächst nichts anderes als das Niederschlagswasser das Bindemittel zwischen den Einzelindividuen der Staubschicht darstellt, welches bei der (unter den Wärmeverhältnissen des DG. sofort intensiv einsetzenden) Verdunstung durch von der Oberfläche der Körner Gelöstes ersetzt wird, wobei aber häufig ein Teil des die Körner verbindenden Häutchenwassers im Innern der Kruste erhalten bleiben kann. Namentlich bei Schiefer oder Sandsteine bedeckenden dünnen Windschlifflagen läßt sich diese Erscheinung der oberflächlich verkrusteten, im Innern aber noch Feuchtigkeit haltenden Deckschicht beobachten, wo von einer kapillären Wasserbewegung unter der Oberfläche gar keine Rede sein kann¹⁾.

¹⁾ Nachweis der Feuchtigkeit durch Azetylenentwicklung aus CaC_2 .

Die Beständigkeit dieser im Höchsthalle nur einige Quadratdezimeter Fläche erreichenden nicht mit den eigentlichen Salzkrusten zu verwechselnden Kornvereinigungen ist übrigens eine sehr geringe: bei der ersten Sonnenbestrahlung brechen sie in Bröckchen auf und bei den fast stets sich über die Schliffklagen bewegendenden Miniaturluftwirbeln werden diese Kleinkonglomerate zu annähernd kugeligen Gebilden von Pfefferkorngröße, seltener größeren Ausmaßen gerollt, welche äußerlich den aus dem mitteldeutschen Buntsandstein bekannten Rogensteinen sehr ähnlich sehen. Ist die Substanz eisenfrei, so zerfallen die Kugeln baldigst im Luftwirbel, ist aber irgendwelcher Eisengehalt vorhanden, so tritt dieser alsbald an die Oberfläche; derartige Körner vermögen sich, namentlich wenn in Feinschliff eingebettet, sehr lange Zeit zu erhalten. Verf. fand solche mit dunkelbrauner schillernder Haut bedeckte Gebilde (Zusammensetzung: 50—70 % Sand, 10—15 % Na- und Mg-Salze, einige Prozent CaCO_3 , 7—10 % Feuchtigkeit und 0,08—0,1 % Fe) an mehreren Orten in Ceará im Innern von Windschliffeldern. Werden sie überhaupt beachtet, so werden sie als „Contas“ (Rosenkranzkugeln) bezeichnet¹⁾.

Der in jedem Falle nur geringe Teil der an Windschliff angelagerten Feuchtigkeit dringt selbst in sehr glatten und anscheinend Staub abstoßenden Gesteinen auf Poren und Haarrissen einige Millimeter tief ein, sprengt diese auf größeren Umfang auf und verursacht Abblätterungen, welche bei einigermaßen regelmäßiger Beiegung des Gesteins im Jahre die Gesteinsfront um 1—2 mm zurückverlegen können²⁾. Wo größere Blöcke aus einer Windschliffklage austauschen, werden diese durch das BW. im Windschliffstaub in einer sehr kurzen Zeitspanne auf der Linie welche der Schütthöhe des Staubes entspricht und von der Seite der vorherrschenden Feuchtigkeitzufuhr her durchgenagt oder wenigstens angeschnitten; nach Ausblasen des Windschliffstaubes bleiben pilzähnliche Gesteinsköpfe zurück, deren Entstehung aus der mechanischen Wirkung des Windes allein nicht erklärt werden kann.

¹⁾ Aus Feldspat und Kalkstein enthaltendem Gesteinsstaub, welcher in dünner Schicht mit feinstem Wasserdunst belegt und dann dem Antrocknen überlassen wird, lassen sich derartige körnige Gebilde z. B. in einer Entwicklerschale, durch kreisende Bewegung dieser leicht künstlich hervorrufen.

²⁾ Versuche des Verf. mit polierten Platten von Granit, welche längere Zeit hindurch unter einer mit feinem Wasserdunst belegten nur 2 mm starken Schicht von Windschliffmaterial gehalten wurden, ergaben Abtragungen, welche einem jährlichen Gesteinsverlust von 5,5—7,2 ccm je Quadratmeter Oberfläche entsprachen; bei Kalksteinplatten (gleichfalls poliert) betrug der Massenverlust bis zu 11,0 ccm/Jahr/qm, bei Schiefer bis zu 9,0 ccm/Jahr/qm. Längs der Eisenbahnen des DG. zeigen die korrodierten Oberflächen von Brückenträgern, Wasserbehältern und dergleichen Bauten aus Zement sehr deutlich die Wirksamkeit angewehten durchfeuchteten Gesteinsschliffes.

Von der Art des das Gestein angreifenden BW. kann der Inhalt der Kolumne der Tabelle 4, in welcher das in Regenwasser innerhalb von 24 Stunden Lösliche verzeichnet ist, ein Bild vermitteln; das hier gefundene dürfte der in einem kurzen und/oder auf durchlässigen Boden gefallenem Regen vorhandenen Gehalt an Salzen entsprechen.

Wird eine Lagerstätte von durch Wind zusammengeführtem Feinschliff von einem starken Regen getroffen, so sind die Folgeerscheinungen durchaus verschieden je nachdem ob es sich um einen nur wenige Minuten dauernden Gewitterregen oder einen der (seltenen) mehrere Stunden anhaltenden Niederschläge handelt. Von einem Gewitterregen wird in der Regel das meiste des feinsten Staubes unbenetzt fortgeführt und zwar durch Ablauf auf der Oberfläche, falls das Windschliffager als Düne vorliegt oder aber durch Zusammenführung nach dem Tiefsten, falls es die Füllung einer Geländeeinsenkung darstellt; der Feinstaub des Lagers schützt bei der kurzen Beregnung sehr wirksam die unterliegenden Schichten vor Durchnässung, eine Einwanderung oder Einbringung von Feuchtigkeit in das Innere des Schliff-lagers tritt nur dann ein, wenn durch alsbald einsetzenden Windtransport die etwa im Tiefsten der Geländesenke zusammengeflossenen Regen-Staub-Massen überweht und eingedeckt werden. Den hier vorgetragenen Sachverhalt erkennt der aufmerksame Beobachter deutlich an der Ablagerung der Salzkrusten: diese finden sich entweder ausschließlich am Außenrande des Windschliff-lagers, dann nämlich, wenn der Sturzregen den Staub über den Hang spülte und dort, nachdem ein Teil des Schliffstaubes wegen der längeren Berührung mit Wasser doch löslich geworden, verdunstete oder versickerte, oder aber sie finden sich nur im Tiefsten des napfförmigen Windschliff-lagers, hervorgerufen aus der Verdunstung des dort zusammengeflossenen Staubes. Eine Verteilung von Salzkrusten über die Gesamtfläche eines Windstaub-lagers deutet stets darauf hin, daß dieses letztere von einem länger dauernden Starkregen betroffen wurde, als ein gewöhnlicher Gewitterregen anzuhalten pflegt. Sobald nämlich durch die Erstopportion eines längeren Regens die soeben beschriebene Auswaschung des wasserabstoßenden Feinststaubes eingetreten ist, liegen die größeren Kornsortimente des durch Wind zusammengeführten Haufwerkes zur stärkeren Durchnässung frei vor; weil doch meistens die durch Wind vereinigten Haufwerke nicht so fest gepackt sind wie die durch Wasser zusammengebrachten Inhalte der V., ist ihre Wasseraufnahmefähigkeit wohl kaum geringer als die eines V.-Inhaltes; zahlenmäßige Feststellungen über diesen Punkt wurden leider nicht gemacht.

Das vorhandene versickerte BW. in einem dieser durch längeren Starkregen belegten Windschliff-lager kann vielleicht hinsichtlich

seiner Beschaffenheit mit dem in der Tabelle 4 unter „innerhalb von 4 Wochen Gelöstes“ registrierten verglichen werden; diese Annahme scheint deswegen gerechtfertigt, weil Versuche mit ähnlich starken künstlich hergestellten Salzlösungen in Haufwerken aus der Tätigkeit von Wind und Sonnenbestrahlung, welche ihres Feinstaubes entledigt worden waren, innerhalb von mehreren Monaten Salzverkrustungen zustande brachten, welche den aus natürlich vorkommenden Lagerstätten ermittelten Krustenbildungen überaus ähnlich waren. Die natürlichen Verkrustungen erreichen, soweit des Verf. allerdings hier nicht besonders weitreichenden Erfahrungen gehen, selten mehr als 3—4 cm Stärke, bleiben sogar meist unter 2 cm; sie zeichnen sich vor anderen Verkrustungen aus dem DG. durch die geringe Zahl von Salzen aus, indem ihr Hauptkontingent von Steinsalz und Gips mit sehr geringfügiger Beimengung von Na-Karbonat und Kieselsäure gestellt wird. Gegenüber den Wirkungen feinsten und sanfter Belegung eines Windschliffhaufwerkes mit Feuchtigkeit muß demnach die Zersetztätigkeit eines heftigen Regens als ziemlich bescheiden angesetzt werden, wenigstens soweit der Mineralbestand der unmittelbar belegten Windschliffagerstätte in Frage steht. Vielleicht ist diese „Geringfügigkeit“ auch nur scheinbar und vielleicht entziehen sich die Zersetzungswirkungen des BW. solchen Ursprunges der Beobachtung, weil die Windschliffhaufwerke ja in den meisten Fällen bald nach ihrer Beregnung wieder umgelegt werden. Diese Vermutung scheint dem Verf. richtig, seit er die Tiefenwirkungen durch Salze aus einer Lagerstätte von Windschliff kennen lernen konnte, bei welcher eine Umlagerung oder Wegfuhr des zur Bildung von Salzlösungen befähigten Lagerstätteninhaltes ausgeschlossen war. Das hier zu besprechende Vorkommen, streng genommen außerhalb des eigentlichen DG. liegend, unter $41^{\circ} 58'$ w. L. Gr., $7^{\circ} 57' 30''$ s. Br., 690 m ü. N. N. bei der Ortschaft Simplicio Mendes im Staat Piahy, zeigt in mehreren zusammen rd. 1 ha großen Geländesenken Anhäufungen von Windschliffmassen, einem grobkörnigen normalen Alkali-Kalk-Granit mit besonders hohem Gehalt an Neben- und Übergemengteilen aufgelagert, der an mehreren Stellen (wegen eines hier besonders leicht gewinnbar erscheinenden Goldgehaltes) angefahren worden ist. Die Zersetzungserscheinungen des Granits können nur auf die Wirkungen der Salzlösungen aus dem aufgelagerten Windschliffe, welcher hier jährlich durchschnittlich mit 900 mm Regen belegt wird, keinesfalls aber auf anderweitige Agentien zurückgeführt werden. Die Lösungen, deren Untersuchung zwischen 8,585 g/l (Mitte Regenzeit) und 12,255 g/l (Ende Regenzeit) Salz ergab, und deren Zufuhr zum Granit so gering ist, daß in 24 Stunden höchstens 0,85 l Ablauf gesammelt werden konnte, haben den außer-

halb des Zuflußbereiches sehr festen Granit¹⁾ auf mehrere Meter Tiefe völlig in eine knetbare eisenfleckige graugelbe Masse verwandelt, deren erste Untersuchung 15,5 % Feuchtigkeit, 3,85 % völlig oder annähernd unversehrte Neben- und Übergemengteile, 34,80 % durch Kaltwasser ausziehbare Salze, 22,45 % in 10%iger HCl Lösliches und 23,30 % unveränderten Granitkern ergab. Die Zersetzungslösung aus dem durchsickerten Windschliff (a) und die aus dem Granit ausgewaschene Salzlösung (b) zeigten folgende Zusammensetzung:

	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Cl	SO ₄	NO ₃	PO ₄	SiO ₂	CO ₂
(a) %	10,55	6,39	9,55	2,83	1,63	Spur	23,44	19,22	7,48	6,23	12,63	—
(b)	14,11	2,84	11,36	1,52	6,92	0,12	18,86	26,62	3,92	4,51	8,47	0,69
Gesamt: (a) 99,92 %, (b) 99,96 %.												

Es ist höchstwahrscheinlich, daß unter den besonderen örtlichen Verhältnissen, welche nur ein sehr langsames Versickern der angreifenden Lösungen gestatten, die Zersetzung des Gesteines sehr langsam vor sich geht; über den durchschnittlichen jährlichen Fortschritt ist nichts bestimmtes zu sagen; aus Versuchen eine Annäherungszahl zu gewinnen, wurde nicht unternommen²⁾. Gegenüber der aus dem immerfeuchten Tropengebiet bekannt gewordenen³⁾ Gesteinszersetzungsprozessen zeigen die hier beobachteten zersetzten Massen den sehr bemerkenswerten Unterschied des vollständigen Fehlens irgendwelcher Erhärtungserscheinungen: es zeigen sich zwar reichlich in Bewegung geratene Mengen von SiO₂, doch bleiben diese am Quarz und Feldspat, gelegentlich auch an Apatit und Hornblende, haften und ihre Menge scheint für die Bildung von an der Luft erhärtenden Verkittungshäutchen nicht ausreichend zu sein. Wenn man das in frischem Zustande knetbare Zersetzungsergebnis der Luft überläßt, so zerkrümelt es zusehends zu einer sandigen Masse ähnlichst gewissen Körnerhaufwerkes der Windschliff lager; aus ihr kann man als wohl kristallisierte Neubildungen herauslesen: Gips, ein rhombisch-holoedrisches Al-Phosphat von der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ein weiteres Al-Phosphat von tafeligem Habitus (Kristallform?) von der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{FeMn})\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ein Fe-Phosphat $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Kieserit, Lunit, Eisenvitriol, Natronsalpeter, Steinsalz. Mit

¹⁾ Druckfestigkeit 1680—1790 kg/qcm nach freundlicher Mitteilung des Materialprüfungsinstitutes der Bundes(Central)bahn an Verf.

²⁾ In der Landesgeschichte wird als gesicherte Tatsache überliefert, daß der S. von Piahy bereits im 1. Viertel des 18. Jahrhunderts, kaum 50 Jahre nach der dauernden Besiedlung, vollständig entwaldet war; hieraus könnte ein Mindestalter der dortigen Wüstenbeginnsstufen errechnet werden.

³⁾ Z. B. aus des Verf. Arbeit in Chemie der Erde 10, 311, 1936 u. f.

dieser Aufzählung ist die Zahl der Neubildungen kaum erschöpft: in dünnen Spaltenfüllungen und Krusten liegt jedenfalls noch manche Neubildung vor, deren Identifizierung wohl kaum je gelingen dürfte¹⁾.

Zusammenfassung.

Untersucht wird das als BW. festgehaltene Wasser in anstehendem Zersatz und in durch Wasser oder Wind zusammengebrachten Geländebedeckungen des Dürregebietes des NE. Brasiliens. Als durch Wasser zusammengeführte Haufwerke sind die V. mit ihrem Wassereinschluß namentlich dann besonders wichtig für die Gesteinszersetzung unter der Oberfläche, wenn in die V. hinein Wasserdampf der Bodenluft kondensieren kann. Im Innern der Windschlifflager vorhandenes BW. ist je nach dem Grade der Durchfeuchtung (durch Tau, treibenden Nebel, kurzen Regen, längere Beregnung) verschieden stark aggressiv für die unterliegenden Gesteinsschichten; für einzelne Verhältnisse können Zahlen betreffend den Jahresfortschritt der Tiefenverwitterung durch Salzlösungen gegeben werden. Je nach der Art der das BW. einschließenden Schichten finden sich typische Mineral-Neubildungen.

Literaturverzeichnis.

S. I. Teil dieser Arbeit, Chemie der Erde 11, 72, 1937.

¹⁾ Am (intermittierenden) Rio do Navio in Pernambuco, etwa unter 8° 25' s. Br. und 38° 30' w. L. liegt ein etwa 25 ha großes aus Blöcken von Kegels- bis Faustgröße zusammengehäuftes „Felsenmeer“, z. T. noch unter einer dünnen Decke von Windschliffstaub, dessen Einzelblöcke deutliche Anzeichen dafür bieten, daß sie einmal auf die gleiche Weise entstanden sind wie in dem soeben beschriebenen Beispiel aus S.-Piauhy heute noch zu sehen ist. Das seiner Zeit vom Granit abgelöste Material findet sich z. T. als Sand am Fuße der zu unterst liegenden Blockreste, soweit es vor Ausblasung durch Wind geschützt geblieben ist.

Die geochemische Stellung und balneologische Bedeutung einiger Thermalquellen Mittelamerikas.

(Aus dem Agrikulturchemischen Institut Guatemala.)

Von E. C. Deger.

Mit 1 Abbildung im Text.

A. Vorkommen. Das Vorkommen zahlreicher Thermen in Mittelamerika ist eine schon lange bekannte Tatsache, die mit Rücksicht auf den jungvulkanischen Charakter der Hauptgebirgszüge des Gebietes, nicht überraschen kann. Ebenso herrscht auch über die erfolgreiche Verwendbarkeit dieser Quellen als Heilwasser in vielen Fällen kein Zweifel mehr, wenn auch, abgesehen von einigen ärztlichen Beobachtungen und den Erfahrungen des empirischen Gebrauches der Quellen, bislang weder genaue chemische Untersuchungen noch eine systematische, balneologische Klassifizierung der genannten Quellen sachgemäß vorgenommen wurden.

Einen besonderen Ruf, der überraschenden Heilwirkung wegen, haben vor allem die Thermen der Umgebung der Stadt Quezaltenango, in den Kordilleren der Republik Guatemala erlangt. Die Lage dieser Naturquellen ist an Hänge und Schluchten der Vulkane gebunden (Vulkan von „Zuñil“ u. a.). Die bekanntesten dieser Quellen sind „Las Fuentes Georginas“ (Georgsquellen) und „Las Aguas Amargas“ (die sog. „Bitterwässer“); erstere so benannt zu Ehren des verdienstvollen Landesvaters der Republik Guatemala, während die letzteren Quellen zutreffender mit „Aguas Acidas“ (Sauerwässer) zu bezeichnen sind, denn es handelt sich bei allen diesen Quellen nicht um eigentliche Bitterwässer, sondern um schwefelsaure, schwach adstringente Alaunwässer.

B. Chemische Zusammensetzung. Im hiesigen Institut von mir ausgeführte Analysen ergaben nun für die entsprechenden Quellen folgenden Gehalt an gelösten Stoffen (pro Liter):

I.			II.		
Kationen	g	$\frac{\%}{\text{Äquival.}}$	Kationen	g	$\frac{\%}{\text{Äquival.}}$
H ⁺	0,0208	50,64	H ⁺	0,0215	52,90
K ⁺	0,0340	2,12	K ⁺	0,0430	2,72
Na ⁺	0,1230	13,13	Na ⁺	0,1060	11,43
Ca ⁺⁺	0,0810	9,94	Ca ⁺⁺	0,0570	7,07
Mg ⁺⁺	0,0240	4,84	Mg ⁺⁺	0,0190	3,87
Fe ⁺⁺	0,0180	1,58	Fe ⁺⁺	0,0120	1,01
Al ⁺⁺⁺	0,0650	17,73	Al ⁺⁺⁺	0,0760	21,00
		99,98			100,00
Anionen	g	$\frac{\%}{\text{Äquival.}}$	Anionen	g	$\frac{\%}{\text{Äquival.}}$
Cl [']	0,0070	0,47	Cl [']	0,0050	0,35
So ₄ ^{''}	1,4500	74,78	So ₄ ^{''}	1,4900	77,35
(SiO ₃ ^{''})	0,3800	24,75	(SiO ₃ ^{''})	0,3400	22,30
		100,00			100,00
Organische S. . .	0,0090		Organische S. . .	0,0165	
Gesamtrückstand .	<u>2,2118</u>		Gesamtrückstand	<u>2,1860</u>	

Alle Proben waren vollkommen klar, farblos, geruchlos und von deutlich saurem Geschmack; Titan, Mangan und schweflige Säure fanden sich nur in ganz geringen Spuren. Die Temperatur des Wassers an Ort und Stelle seines Vorkommens liegt bei ungefähr 45° C.

Obwohl es nun in der Mehrzahl der Fälle nicht angängig ist, auf Grund der chemischen Wasseranalysen Salztabeln zu berechnen, kann dieses Vorgehen im gegenwärtigen Falle zu einem gewissen Grade unbedenklich gestattet werden, da die ziemliche Eindeutigkeit und Klarheit der stöchiometrischen Verhältnisse, die — in anderen Fällen sich über alle Möglichkeiten erstreckende — Willkür der Berechnung sehr stark einschränken. Vor allem unterliegt es keinerlei Zweifel, daß im gelösten Zustande ein sehr beträchtlicher Teil des Sulfationes mit der diesem äquivalenten Menge von Wasserstoffionen als freie dissoziierte Schwefelsäure vorliegt, und zwar unbeschadet einer wahrscheinlichen Bisulfatbildung des Schwefelsäureüberschusses mit den gelösten Basen und nach vollständigem Eindampfen des Wassers.

Des weiteren können zweifellos fast alle Basen nur als dissoziierte Sulfate vorhanden sein, da die einzige sonst noch in nennenswerter Menge vorliegende Säure, die Kieselsäure (H₂SiO₃), bei dem Vorwiegen der weit stärkeren Schwefelsäure, nur im freien Zustande (kolloidal

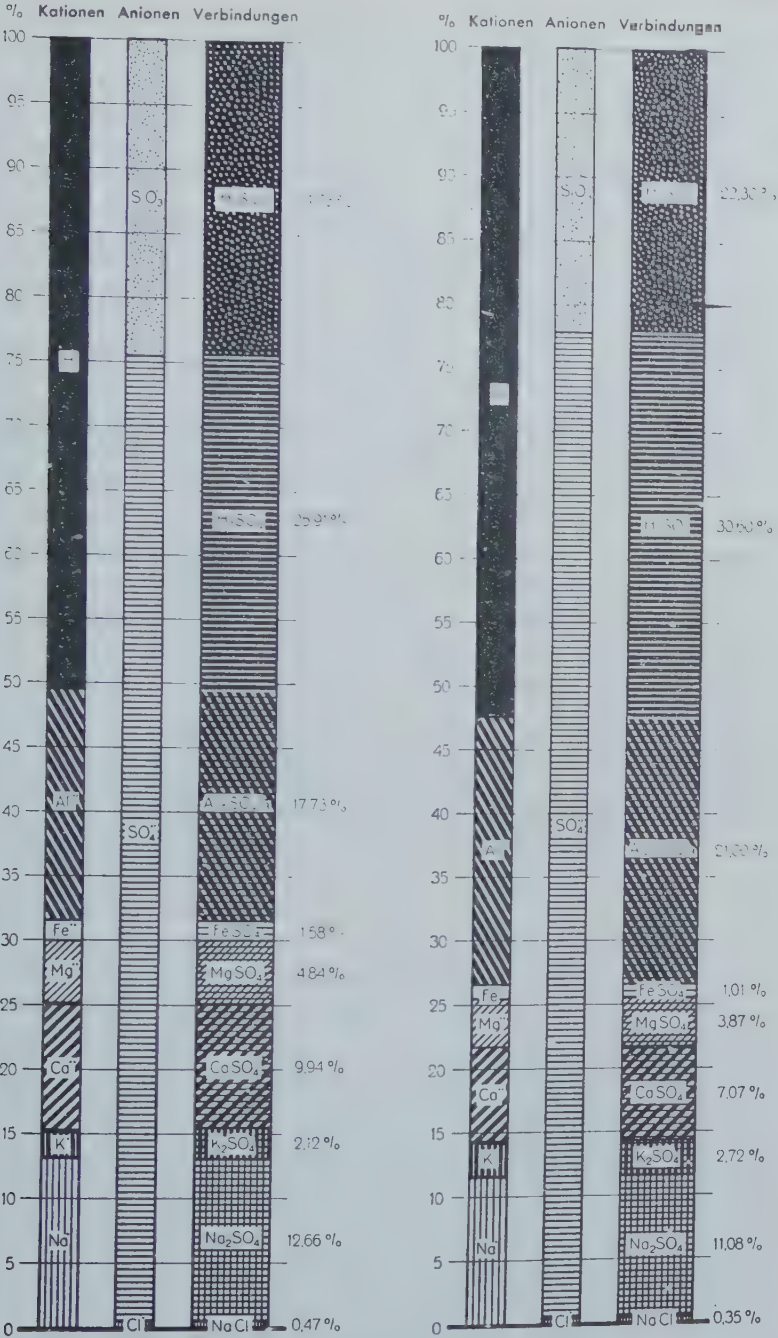


Abb. 1.

gelöst) denkbar ist. Eine gewisse Willkür könnte nur bei der Frage nach der Sättigung des Chlorions auftreten, das, seiner natürlichen Herkunft nach, entweder als freie Salzsäure vulkanischer Entstehung oder als Kochsalz vorhanden sein kann. Ich habe es als Kochsalz in Rechnung gebracht, da nicht anzunehmen ist, daß bei der verhältnismäßig niedrigen Temperatur des Wassers sich die — in der Industrie erst bei Muffelofentemperatur bewirkte — Umsetzung des Kochsalzes und Bisulfat zu freier Salzsäure (Muffelsäure) und neutralem Sulfat bereits vollzogen haben wird. Selbst bei Annahme einer vulkanischen Entstehung der Salzsäure müßte die Umsetzung zu Natriumchlorid, als Resultat der Natronfeldspatzersetzung durch die heiße, gelöste oder auch gasförmige Salzsäure, das Endergebnis darstellen. Wie weiterhin analytisch festgestellt werden konnte, liegt ein ganz geringer Teil des Eisens als organische Komplexverbindung kolloidaler Natur vor. Die saure Reaktion, etwa einer $N/_{100}$ bis $N/_{50}$ -Lösung einer Schwefelsäure entsprechend, wird teils durch die freie Säure der Bi-Sulfate, teils aber auch durch die hydrolytische Spaltung der Sulfate schwacher Basen, wie des Aluminiums und des Eisens, verursacht.

Der Hauptchemismus der genannten Quellen liegt also sehr einfach, und die quantitativen Verhältnisse lassen sich aus den entsprechenden graphischen Darstellungen entnehmen.

Diese Veranschaulichung der chemischen Zusammensetzung der in Lösung sich befindenden Stoffe zeigt, daß es sich bei den genannten Wässern um stark verdünnte wässrige Lösungen eines Stoffgemenges folgender Zusammensetzung handelt:

%	I	II
Freie kolloidale Kieselsäure (H_2SiO_3)	24,73	22,30
Freie Schwefelsäure, dissoziiert (H_2SO_4) . . .	25,91	30,60
Aluminiumsulfat ($Al_2(SO_4)_3$)	17,73	21,00
Eisensulfat ($FeSO_4$)	1,58	1,01
Magnesiumsulfat ($MgSO_4$)	4,84	3,87
Calciumsulfat ($CaSO_4$)	9,94	7,97
Kaliumsulfat (K_2SO_4)	2,12	2,72
Natriumsulfat (Na_2SO_4)	12,66	11,08
Natriumchlorid ($NaCl$)	0,47	0,35
	99,98	100,00

Hierzu ist jedoch zu bemerken, daß die freie Schwefelsäure nach Abdunsten oder Verdampfen des Wassers mit den Sulfaten der Alkalien zu Bi-Sulfaten zusammentritt; außerdem finden auch noch mancherlei andere chemische Umsetzungen, wie z. B. Alaunbildung, statt, die zwar die chemische Gesamtzusammensetzung des Abdampf-

rückstandes in keiner Weise verändern, wohl aber eine Umgruppierung der Ionen zu neuen oder komplizierteren Mineralindividuen bewirken. Neben einer teilweisen Verkohlung der organischen Komplexe findet auch eine oberflächliche Oxydation des Eisensulfates statt. Alle diese Veränderungen des Abdampfückstandes der Quellen kommen an den in der Gegend des Vulkanes von Zuñil in großer Menge auffindbaren Mineralien klar zum Ausdruck. Diese stellen den natürlichen Verdampfungsrückstand der genannten Wässer dar und bestehen aus verschiedenen, horizontalen Schichten sedimentärer Ausscheidungen von Gips, organischen Eisenkomplexen, Bisulfaten des Natriums und des Kaliums, isomorphen Mischungen von Sulfaten des Magnesiums, Aluminiums und Alaun; die obersten Schichten bilden glänzende, schneeweiße seidenfaserige Kristalle von Keramohalit. Die Kieselsäure findet sich als Pulver unterm Gips; oberflächlich in Spuren findet sich gelbes Schwefelpulver, während Ferrosulfat die ganze Mineralmasse mit Ausnahme des Keramohalites durchdringt und an der Oberfläche in gelbes Ferrisulfat übergeht.

C. Benennung. Um nun zur geochemischen Benennung der untersuchten Wässer zu gelangen, bedienen wir uns einer bekannten Tabelle, deren Erklärung sich erübrigt:

	Mit Alkalien	Mit Erdalkalien	Mit Eisen	Mit Aluminium
Chloridwässer . . .	muriatisch	erdmuriatisch	—	—
Schwefelsaure Wässer	salinisch	sulfatisch	vitriolisch	alaunisch
Kohlensaure Wässer	alkalisch	erdig	eisen-karbonatisch	—

Die Reihenfolge der gelösten Stoffe nach abnehmenden Werten geordnet ergibt: Sulfation, Wasserstoffion, Kieselsäure, Aluminiumion, Natriumion, Calciumion, Magnesiumion, Kaliumion, Eisenion und Chlorion.

Hiernach müssen wir unsere untersuchten Wässer folgendermaßen bezeichnen: „Hyperthermale, schwefel- und kiesel-saure Alaunquellen, mit erheblichem sulfatisch-salinischem, zurücktretendem vitriolischem und unbedeutendem muriatischem Anteil, von deutlich nachweisbarer Radioaktivität.“

Quellen ähnlicher, wenn auch nicht gleicher Zusammensetzung sind aus den Vereinigten Staaten Nordamerikas und aus Italien (Levico) bekannt geworden. In Mittelamerika sind diese Quellen nicht selten, und die geringfügigen Unterschiede ihrer chemischen Zusammensetzung sind nur durch die abweichende Beschaffenheit der die Quellen mineralisierenden vulkanischen Gesteine bedingt.

D. Entstehung und Mineralisierung. Für die Entstehung dieser Quellen ist die Solfatarenwirkung der schwefelreichen Vulkane Mittelamerikas verantwortlich zu machen. Wasserdämpfe und heiße Schwefelsäuregase, welche auch heute noch manchen der mittelamerikanischen Vulkane zeitweise entströmen, wirkten zersetzend auf die vulkanischen Gesteine und porösen Lockermassen (Bimssande, Aschen, Schlacken usw.); vor allem bewirkten sie eine völlige Herauslösung der Alkalien und Erdalkalien aus den Plagioklasen der Andesite und führten zu deren Umwandlung in Sulfate, wobei die hinterbliebenen Aluminiumsilikate als Aluminiumsulfat und kolloidale Kieselsäure ebenfalls in Lösung gingen. Örtlich kam es dabei auch, besonders bei Wassermangel, oder durch Abtropfen, Verdampfen, Versickern oder

Filtern in die heißen Lockermassen, oder durch Verdunsten längs der Oberfläche nackter Felsen, zur Bildung von kristallinen Ausscheidungssedimenten (Alaune, Alumogeno, Keramohalit, Gips, Eisensulfate, Kieselsäurepulver usw.), wie bereits beschrieben wurde.

Die Bauschanalyse, die ich von einem Andesit der Gegend, in welcher sich die oben analysierten Quellen befinden, ausführte, ergab nebenstehendes Resultat.

Zieht man auch noch die verschiedene Zersetzlichkeit der einzelnen Mineralien in Betracht, so wird die Zusammensetzung der Quellen verständlich und aus der angeführten Analyse ableitbar.

	%
SiO ₂ .	62,50
TiO ₂ .	0,20
Al ₂ O ₃ .	20,22
Fe ₂ O ₃ .	4,19
Mn ₂ O ₄ .	0,17
MgO .	1,22
CaO .	5,91
Na ₂ O .	4,80
K ₂ O .	1,16
Cl . .	0,08
SO ₃ . .	0,03
P ₂ O ₅ .	0,02
H ₂ O+ .	0,45
	100,95

E. Einreihung ins System. Bisher konnten von mir unter den mittelamerikanischen Binnenwässern sehr verschiedene Typen aufgestellt werden; unseren hier untersuchten Typ mit einbeziehend, ergibt sich für die verbreitetsten mittelamerikanischen Wasserarten gegenüberstehende Einteilung:

Die Aufstellung läßt unschwer die allgemeine Verbreitung der Kieselsäurewässer (Silicokarbonate des Calciums und des Magnesiums, neben freier kolloidaler Kieselsäure; Karbonate und Silikate der Alkalien, besonders des Natriums, und organische Substanzen) unter allen 4 Wasserhauptarten Mittelamerikas erkennen, eine Erscheinung, die wie bekannt, der Wirkung der höheren Temperaturen in den Tropen zuzuschreiben ist, wodurch auch das so reichliche Auftreten der Kieselsäure in den untersuchten vulkanischen Thermen begreiflich wird.

F. Verwendung. Die Wasser finden Verwendung zu Heilzwecken, zu Trink- und Badekuren und man hat in Verbindung mit

I. Quell- wasser:	a) Saure, schwefel- und kiesel-saure, warme Alaunquellen mit sulfatisch-salinisch-vitriolischen Anteilen (Beispiel: Fuentes Amargas und Georginas u. a.);	Vorherrschend Thermen vulkanischen Ursprungs
	b) Muriatische Chloridwässer mit sulfatischem Anteil (Beispiel: Amatitlán-Michatoya);	
	c) Echte Vitriolquellen (aus Pyritzersetzung) (Beispiel: das azoische Mittelguatemala);	Meist nicht vulkanischen Ursprungs.
	d) Eisenkarbonatquellen (Beispiel: das azoische Mittelguatemala);	
	e) Erdig-alkalische Quellen:	
	1. Reine Karbonatquellen (aus den Kalk- und Dolomitgebieten);	(Z. B. aus dem tertiär-sedi- mentären Nord- guatemala)
	2. Silico-Karbonatquellen (aus den warm-feuchten Gebieten)	(Z. B. aus den regenfeuchten tropischen Küstenzonen)
II. Fluß- wässer:	a) Schwarzwässer (aus den kalt-feuchten Höhen kommende Flüsse; durch Sauerhumuszersetzung);	Mineralischen Ursprungs
	b) Alkalische Silico-Karbonatwässer (überwiegende Klasse, verursacht durch die gleiche Beschaffenheit des Untergrundwassers der Hauptzonen des Landes; Rotlehm- und Lateritgebiete);	Mineralischen Ursprungs
	c) Chlorid-, Sulfat- und Alaunwässer, als Abflüsse der unter I genannten Quellen, sowie einige Nitratwässer rein lokaler Bedeutung der ariden Gebiete	Vulkanischen, bzw. minera- lischen Ursprungs
III. Teich- u. Seewasser:	a) Sulfatwässer (Gipsseen);	Mineralischen Ursprungs
	b) Muriatische Chloridwässer mit sulfatischem Anteil;	Vulkanische Stauseen
	c) Alaunwässer (vulkanische Kraterseen);	Mineralischen Ursprungs
	d) Alkalische Silico-Karbonatwässer	
IV. Unter- grund- wasser:	a) Überwiegend alkalisch-erdige Silico-Karbonatwässer;	
	b) Seltener Wässer ausnehmender Zusammensetzung infolge spezieller örtlicher Bedingungen	

dem Höhenklima (2000—2500 m über dem Meere) bei Hautkrankheiten, Rheuma, Anämie u. a. schöne Erfolge erzielt.

Mischkristalle $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 - \text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ und $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{LiAlSiO}_4$.

Von E. Dittler und A. Hofmann.

Mit 5 Abbildungen im Text und Tafel I u. II.

Die Frage der Bildung und Zusammensetzung von Mischkristallen komplizierter Zusammensetzung ist durch die Arbeiten von W. L. Bragg¹⁾, V. M. Goldschmidt²⁾, F. Machatschki³⁾ u. a. weitgehend geklärt worden. Dem Synthetiker war hierdurch Anregung gegeben, die Darstellung von Mischkristallen zu versuchen, in denen sich Ionen gleicher oder nahezu gleicher Raumbeanspruchung gegenseitig ersetzen, in besonderem Maße Ionen, deren Wertigkeitsstufe um nicht mehr als eine Einheit voneinander abweicht. Hierher gehört u. a. auch der Ersatz von Mg_2 durch die Gruppe $[\text{LiAl}]$ ⁴⁾.

Von den Alkalielementen besitzt das Lithium den kleinsten Atom- und Ionenradius, wodurch das Element in seinen Atom- und Ionenradien den Elementen Magnesium, Mangan und Eisen äußerst ähnlich wird.

Die Ionenradien des Li^+ und Mg^{++} sind nahezu ident: 0,78 Å, Al^{+++} weicht stark ab: 0,57 Å. Die Differenz $(\text{Mg})_2 (1,56) - \text{LiAl} (1,35) = (\Delta 0,21)$ liegt etwas über der Toleranzgrenze von 15% ($\Delta = 0,20$), bezogen auf den kleineren Radius, weshalb ein Ersatz von Mg_2 durch die Gruppe $[\text{LiAl}]$ noch knapp möglich wird.

W. Kunitz⁵⁾ hat an Lithiumturmalinen (Dravit-Rubellitreihe) gezeigt, daß bei der Durchrechnung von Analysen dieser Minerale ein fast stöchiometrischer Ersatz von zwei Magnesiumatomen durch die Gruppe $[\text{LiAl}]$ statt hat; an Lithiumglimmern sollte weiter gezeigt werden, daß auch die Gruppe $[\text{Li}_2\text{Si}]$ zwei Aluminiumatome bzw.

¹⁾ W. L. Bragg, The structure of Silicates, Leipzig 1930.

²⁾ V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VII u. ff., Oslo 1926 und Fortschr. d. Min. u. Petr. 15, II. Teil 88, 1931.

³⁾ F. Machatschki, Geol. För. Förh., Stockholm 1932.

⁴⁾ Die Schreibweise $[\text{LiAl}]$ darf hier nicht etwa, wie z. B. der Komplex CO_3 , im strukturellen Sinn aufgefaßt werden, sondern lediglich valenzchemisch.

⁵⁾ W. Kunitz, Chem. d. Erde, IV, 208, 1929.

drei Magnesiumatome zu ersetzen vermag und dieser Ersatz wäre vollständig und führt sogar zu lückenlosen Mischkristallreihen (Rubellit—Schörl, Lepidolith—Protholithionit usw.), wenn die Mischung über die eisen- und manganhaltigen Glieder geht. Nach F. Machatschki wäre eine Substitution $[\text{Li}_2\text{Si}]$ durch Al_2 nur möglich, wenn einem Ersatz des Si durch ein Al-Atom im Tetraederverband der Ersatz von 2Li durch ein Al-Atom im Oktaederverband entspräche, diesbezüglich gibt es aber noch andere Deutungsmöglichkeiten. Hingegen gehen, wie uns Herr Prof. F. Machatschki brieflich mitteilte, die großen Magnesiumionen wohl kaum in den Tetraederverband ein, daher ist die Kunitzsche Gleichsetzung der Baugruppen $[\text{Li}_2\text{Si}]$ z. B. für Mg_3 wohl unrichtig.

E. Kordes¹⁾ hat neuerdings einen Mischkristall der beiden Spinelle $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{O}_8$ und LiAl_5O_8 aus fluoridhaltigen Schmelzen hergestellt, in dem 2Mg durch die Gruppe $[\text{LiAl}]$ ersetzt sind. Derselbe Verfasser hat ferner nachgewiesen, daß die Verbindungen Li_2TiO_3 und $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ sich in allen Verhältnissen mit MgO mischen, wobei die Eingliederung von 3Mg für die Gruppe $[\text{Li}_2\text{Ti}]$ bzw. 2Mg für die Gruppe $[\text{LiFe}]$, auch hier ähnliche Ionenradien neben gleicher Koordinationszahl gegenüber Sauerstoff, erfolgt. Derartige Mischkristalle kommen in der Natur nicht vor, auch ein Lithiumspinell ist bisher unbekannt. Das seltene Lithium tritt mineralogisch im allgemeinen erst in den Restkristallisationen der magmatischen Differentiate (Zinnsteinführende Granite, saure Granitpegmatite usw.) unter Bildung von Lepidomelan, Spodumen, Petalit, Li-Glimmer, Amblygonit usw.²⁾ auf, aber es ist nachgewiesen, daß auch die gewöhnlichen gesteinsbildenden Minerale etwas Lithium führen können, wenn sich in den Restschmelzen dieses Metall ursprünglich vorfand. E. Tröger³⁾ denkt hierbei in erster Linie an die gesteinsbildenden Magnesiumsilikate, E. Kordes⁴⁾ an die Mg-Spinelle. L. W. Strock⁵⁾ hat neuerdings festgestellt, daß das Lithium in den melanokraten Bestandteilen der sauren Eruptivgesteine angereichert wird und daß in den monoklinen Pyroxenen (Aegirin), Hornblenden, sowie dunklen Glimmern ein Ersatz des Mg durch Li möglich ist unter Ausgleich des Ladungshaushaltes durch gleichzeitigen Eintritt eines dreiwertigen Ions. Spektrographisch hat

¹⁾ E. Kordes, Z. f. Krist. A. 91, 193, 1935 und ebendort 92, 139, 1935. Siehe auch die Arbeit E. Posnjak und T. F. W. Barth, Phys. Rev. 38, 2234, 1931.

²⁾ V. M. Goldschmidt, Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, Math. nat. Kl. IV, 239, 1933.

³⁾ E. Tröger, Chem. d. Erde IX, 300, 1935.

⁴⁾ E. Kordes, loc. cit. S. 149.

⁵⁾ L. W. Strock, Zur Geochemie des Lithiums, Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, Math.-phys. Kl. IV, 171, 1, 1936.

L. W. Strock stets eine Anreicherung des Lithiums in den dunklen Gemengteilen der Eruptivgesteine gefunden: im Ditroit von Brattholmen (Norwegen) war z. B. das Lithiumverhältnis: helle Bestandteile — Pyroxene und Hornblenden — dunkle Glimmer wie 1:35:54.

Kommt ein augitführendes Gestein aus einer früheren Differenzierungsstufe in eine noch flüssige Restlösung, so ist es jedenfalls imstande, seinen Li-Gehalt entsprechend zu erhöhen: Einschlüsse von Essexitlava aus norwegischen Nephelinsyenitpegmatiten von Låven enthielten fast 1% Li_2O gegenüber einem Gehalt von 0,0037% Li_2O des Essexites selbst.

Im Gang der älteren Analysen der Magnesiumsilikate wurde wohl kaum jemals auf Lithium geprüft, erst die jüngsten spektralanalytischen Untersuchungen zeigten, daß das seltene Lithium in das Kristallgitter des sehr viel häufigeren Magnesiums eingehen kann¹⁾.

Im folgenden wurde versucht, auf Grund auch der theoretischen Voraussage von F. Machatschki, daß der Spodumen als ein Klinoenstatit zu betrachten wäre, dessen $(\text{Mg}^{++})_2$ zur Hälfte durch Li, zur anderen Hälfte durch Al ersetzt ist, synthetische Mischkristalle Li-haltiger Pyroxene bzw. Olivine aus Enstatit ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) und Spodumen ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) bzw. Forsterit (Mg_2SiO_4) und Eukryptit (LiAlSiO_4) bestehend, zur Auskristallisation zu bringen, die Mischkristalle auf ihre physikalischen Eigenschaften hin zu untersuchen und soweit als möglich die thermischen Gleichgewichte festzulegen.

I. Das System $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ — $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$.

Das Vierstoffsystem Li_2O — MgO — Al_2O_3 — SiO_2 ist bisher noch nicht untersucht. Vorversuche haben gezeigt, daß auf den Schnitten $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ — $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ Mischkristallbildung mit eutektischer Kristallisation statthat und innerhalb des Bereiches der genannten Phasen keine anderen Komponenten auftreten, daher die betreffenden Schnitte als binär behandelt werden können²⁾.

¹⁾ Umgekehrt enthalten Lithiumminerale häufig Spuren bis Zehntelprozent Mg, eine Erscheinung, die im Sinne V. M. Goldschmidts als ein „Abfangen“ des höherwertigen Mg durch das Wirtsgitter der Li-Silikate zu verstehen ist. Siehe hierzu V. M. Goldschmidt, Drei Vorträge über Geochemie, Geol. Fören. Förh. Stockholm 56, 385, 1934. Siehe ferner auch C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie II, 2, 196; ferner neue Analysen bei F. Angel, Min. petr. Mitt. 43, 441, 1933, einen Spodumen von Radegund in Steiermark betreffend (anal. K. Schoklitsch), sowie Spodumen von Wodgina in West-Australien.

²⁾ Im ternären System MgO — Al_2O_3 — SiO_2 sind folgende Phasen bekannt: Periklas, Korund, Tridymit (Cristobalit), Cordierit, Klinoenstatit, Forsterit, Spinell und Sillimanit (G. A. Rankin und H. E. Merwin, Amer. Journ. of sci.,

Als Ausgangsmaterial für die Synthesen dienten homogene, in der Schüttelvorrichtung hergestellte Gemenge folgender Reagentien: Li_2CO_3 ¹⁾ mit einem Glühverlust von 59,56 %, MgCO_3 (61,66 % Glühverlust) Al_2O_3 anhydr. reinst, SiO_2 hydr. (23,71 % Glühverlust), sämtliche Reagentien von der Firma E. Merck.

Auf Grund der in den Tabellen 1 und 3 berechneten, gewichtsprozentischen Zusammensetzung wurden unter Berücksichtigung der flüchtigen Bestandteile — Li_2CO_3 verliert außer CO_2 ca. 0,7 % Li_2O — je 100 g Mischung ausgewogen, nach dem Vorschlage von V. M. Goldschmidt Pillen gepreßt und die Gemenge in Tiegeln aus bestem Magnesit²⁾ (Österr. Magnesitwerke, Veitsch) zunächst gesintert, hierauf fein gerieben, im Danubiagasofen niedergeschmolzen und auskristallisieren gelassen.

Das Li_2CO_3 wirkt hierbei wegen seines niedrigen Schmelzpunktes (732°) als ein ausgezeichneter Mineralisator und viskositätsvermindernd.

W. Eitel³⁾ besonders hat auf diese viskositätsvermindernde Wirkung der Mineralisatoren hingewiesen; die Feldwirkung des Li⁺ sprengt die Komplexe der Kieselsäuremolekeln, wodurch die in der Schmelze befindlichen Kationen die Möglichkeit erlangen, sich kristallbildend an die SiO_4 -Gruppen anzulagern. Dies setzt natürlich eine gewisse Beweglichkeit der Schmelze voraus; es handelt sich also im Experiment darum, die Kieselsäure möglichst flüssig zu bekommen, was nur bei entsprechend hoher Temperatur möglich ist; bei niedriger Temperatur wird sie rasch zähflüssig, wobei sich die Kieselsäuremolekeln zu größeren Gebilden polymerisieren.

Durch langsame Abkühlung der flüssigen Schmelzen erhielt man im Verlaufe von etwa 10—12 Stunden weiße, porzellanartige Massen, die sich u. d. M. als nahezu vollkommen kristallisiert erwiesen. Geringe Spuren am Tiegelrand anhaftenden Glases wurden entfernt. Die blasenreichen Schmelzprodukte des reinen α -Spodumens bzw. α -Eukryptits enthielten in den Hohlräumen zuweilen bis etwa 2 mm

XLV, 4, 301, 1918), im binären System Li_2O — SiO_2 bearbeitet von F. C. Kracek, Journ. of phys. chem. XXXIV, 2641, 1930 treten folgende Verbindungen auf: Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, im ternären System kristallisieren: LiAlSiO_4 (Eukryptit), $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (Spodumen) und $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ (Petalit).

¹⁾ Lithiumfluorid, das E. Kordes zur Herstellung seiner Spinelle benutzte, hat den großen Nachteil, daß es sich nach dem Glühen des aus Li_2CO_3 und HF hergestellten Niederschlages leicht zersetzt (H. Schulz, Z. f. Elektrochemie 27, 568, 1921). Stöchiometrische Einwaagen lassen sich mit diesem Salze kaum durchführen.

²⁾ Platintiegel erwiesen sich als nicht geeignet, Li_2CO_3 greift Platin stark an.

³⁾ W. Eitel, Z. f. angew. Chem. 46, 803, 1933 und Chem. d. Erde VIII, 445, 1933; siehe auch J. Jakob, Z. f. anorg. Chem. 106, 229, 1919.

lange Nadelchen, die mit der Präpariernadel isoliert, eine Analyse der Kristalle ermöglichten¹⁾.

	α -Spodumen		Klinostatit	
	ber.	gef.	ber.	
SiO ₂	64,57 %	64,62 %	SiO ₂	59,83 %
Al ₂ O ₃	27,40	27,48	MgO	40,17
Li ₂ O	8,03	8,26		100,00
	100,00	100,36 ²⁾		

Tabelle 1.

Mischungsverhältnis in Mol.-%	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
	10 Spo 90 En	20 Spo 80 En	30 Spo 70 En	50 Spo 50 En	70 Spo 30 En	80 Spo 20 En	90 Spo 10 En
SiO ₂	60,41 ³⁾	60,97	61,48	62,95	63,36	63,77	64,18
Al ₂ O ₃	3,30	6,45	9,49	15,14	20,34	22,79	25,14
MgO	35,32	30,69	26,26	17,47	10,34	6,76	3,31
Li ₂ O	0,97	1,89	2,77	4,44	5,96	6,68	7,37
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

E. T. Allen, F. E. Wright und J. K. Clement⁴⁾ fanden das synthetische MgSiO₃ in mehreren Modifikationen auftretend, von denen inzwischen der synthetische Kupferit wieder ausgeschieden

¹⁾ Die richtige Bestimmung des Li bereitete anfangs Schwierigkeiten. Der Aufschluß der LiAl-Silikate nach L. Smith führt nicht zum Ziele, weil bei der Entfernung des Ca durch (NH₄)₂CO₃ auch Li mitgefällt wird; auch die Flußsäuremethode unter Anwendung von Salpetersäure statt Schwefelsäure — das Li muß zur Trennung von den übrigen Alkalien schließlich als Chlorid vorliegen — versagt, weil das schließlich erhaltene LiCl immer auch Al enthält, wodurch die Werte zu hoch werden. Man arbeitete schließlich folgende Methode aus, die sich für Ca- und Mg-freie LiAl-Silikate bestens bewährt hat und noch dazu den Vorteil bot, in einer einzigen Einwaage, Li₂O, Al₂O₃ und SiO₂ zu bestimmen: Aufschluß mit Natriumkarbonat, Entfernung des Al in bekannter Weise, Eindampfen und Zerstören der Ammonsalze mittels Königswasser — trockenes Abrauchen verflüchtigt LiCl — Umwandlung der Nitrats in Chloride und Trennung der Chloride mittels wasserfreien Amylalkohols nach Gooch. Das LiCl wird als Sulfat gewogen. Werte vorzüglich. Größere Schwierigkeiten verursacht die Trennung des Li vom Mg; sie erfolgt durch Fällen mittels (NH₄)₂CO₃ in 50 % Alkohol. Mit dem MgCO₃ fällt erfahrungsgemäß stets etwas Li₂CO₃. Durch nochmaliges Umfällen wird aber die Trennung auch bei hohem Li-Gehalt quantitativ.

²⁾ Anal. A. Hofmann.

³⁾ Die Zahlen in den Rubriken beziehen sich auf Gew.-%.

⁴⁾ E. T. Allen, F. E. Wright und J. K. Clement, Amer Journ. of Sci. (4) XXII, 395, 1906. Ferner C. Hintze, Handbuch der Mineralogie, Ergänzungsband 255, 1936.

wurde. Hier interessieren: das in künstlichen Schmelzen bei allen Temperaturen stabile monokline α - MgSiO_3 , dem Klinkenstatit entsprechend, und β - MgSiO_3 , ident mit dem rhombischen Enstatit. Bei 1260° geht die rhombische Modifikation in die monokline Form über. Klinkenstatit erhält man in besonders großen Kristallen bei einer Temperatur von etwa 1000° in geschmolzenem Magnesiumchlorid, das von trockenem Salzsäuregas durchströmt wird.

Die Kristalle sind monoklin, polysynthetisch nach (100) verzwillingt, Spaltbarkeit nach (110) $88^\circ 8'$, D. 3,192, $n_\alpha = 1,647$ — $1,651$, $n_\beta = 1,652$ — $1,655$, $n_\gamma = 1,658$ — $1,660^1$); Db. 0,009, $2V = 31^\circ$, $c\gamma$ wechselnd von 19 — 28° , variierend je nach der von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängigen Feinheit der Zwillingslamellen²).

Der von uns erhaltene synthetische Klinkenstatit entsprach optisch in allen Stücken den obigen Angaben. Die Lichtbrechung für n_γ war $1,657$ — $1,658$. Häufig beobachtet wurden Verwachsungen mit rhombischem Enstatit entsprechend dem von N. L. Bowen beschriebenen Ungleichgewicht der beiden Phasen³).

Über den synthetischen Spodumen sind wir durch die Arbeiten von F. M. Jaeger⁴), R. Ballo und E. Dittler unterrichtet⁵). Neue Untersuchungen haben uns gezeigt, daß die γ -Form des Spodumens nicht existiert; sie ist identisch mit der α -Form und aus der Literatur⁶) zu streichen.

Das synthetisch hergestellte α - $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ bildet ein Aggregat etwa 1 mm großer, eng ineinandergreifender und gegenseitig xenomorph verzahnter Kristalle von niedriger Lichtbrechung ($n = 1,5240$ bis $1,5245$) und einer Doppelbrechung noch kleiner als Quarz (Taf. I, Fig. 1). Die Db., in Schnitten annähernd parallel der optischen Achse mittels des Berek-Kompensators bestimmt, ergab Werte zwischen 0,005 und 0,007 für gelb. Die Db. des natürlichen Minerals ist viel höher und wechselt je nach dem Wassergehalt von 0,016—0,027.

¹) E. S. Larsen, The mikroskopische determinations of the nonopaque Minerals, Dept. of the Int. Bull. 679, 220, 1921. Dieser Verfasser gibt für rhombischen Enstatit folgende Brechungsexponenten an: $n_\alpha = 1,650$; $n_\gamma = 1,658$, $n_\beta = 1,653$. Siehe auch O. Andersen und N. L. Bowen, Z. f. anorg. Chem. 87, 297, 1914.

²) N. L. Bowen und E. Posnjak, Amer. Journ. of Sci. (4), XXII, 193, 1931 und H. Michel, Ann. k. k. naturhist. Hofmuseum Wien XXVII, 93, 1913.

³) N. L. Bowen, Amer. Journ. of Sci. (4), XXXVIII, 207, 1914.

⁴) F. M. Jaeger, Journ. Washingt. Acad. of Sci. 1, 49, 1911.

⁵) R. Ballo und E. Dittler, Z. f. anorg. Chem. 76, 39, 1912 sowie F. Meißner, Z. f. anorg. Chem. 110, 187, 1920.

⁶) H. Rosenbusch und E. A. Wülfing, Mikroskopische Physiographie I, 2, 498, 1927.

Die synthetischen Kristalle sind stets einachsigt und optisch positiv; diese Modifikation kommt in der Natur nicht vor.

Der Schmelzpunkt des synthetischen Spodumens wurde von F. M. Jaeger zu 1410° bestimmt. Die Dichte war 2,28. Bei den folgenden Versuchen handelt es sich stets um die α -Modifikation¹⁾.

Die optische Untersuchung der in der Tabelle 1 angegebenen Kristallisationsprodukte ergab folgendes: Die Mischung (2) mit 10 Mol.-% α -Spo kristallisiert ausgezeichnet homogen (Taf. I, Fig. 2) zu regellos angeordneten und gut idiomorph ausgebildeten, prismatischen Leisten von zumeist rhombischen Enstatit. Keine Grundmasse. Die gerade auslöschenden Kristalle erreichen eine Länge von 0,5—0,7 mm und eine Breite von 0,01 mm. Eine Anzahl der Kristalle zeigt bei starker Vergrößerung die charakteristische Zwillinglamellierung des Klinoenstatits nach 100 mit $c\gamma$ 19 — 20° . Basisschnitte erkennt man an der Auslöschungsrichtung parallel 010, welche die prismatischen Spaltrisse (88 — 89°) halbiert. Die Kristalle sind optisch positiv. Achsenebene normalsymmetrisch, $2V$ ca. 30 — 40° ; die Db., gemessen mittels Berek-Kompensators, war ca. 0,008 bis 0,009 wie im natürlichen Pyroxen.

Die Lichtbrechung der Kristalle wurde wie in allen folgenden Präparaten nach der Einbettungsmethode bestimmt und die nach der Formel $N = \frac{n_1v_1 + n_2v_2}{v_1 + v_2}$ zunächst theoretisch berechneten Brechungsexponenten der Mischflüssigkeiten (Monobromnaphthalin $n = 1,6592$ und Paraff. Liquid. $n = 1,4740$) mit Hilfe des Pulfrichschen Refraktometers von C. Zeiss kontrolliert und allenfalls berichtigt. Die Lichtbrechung der stets nach n_{γ} orientierten Kriställchen war für gelb ($589_{\text{m}} = 1,6370$ — $1,6375$). Die gegenüber n_{γ} des reinen

¹⁾ Wir versuchten auch die natürliche, monoklin kristallisierende β -Modifikation auf folgendem Wege herzustellen: In einem geräumigen Platintiegel wurde Li_2CO_3 bzw. LiF im Überschuß geschmolzen bis eine dünnflüssige Schmelze entstand. In diese Schmelze wurden stöchiometrisch berechnete Mengen und zwar 1,02 g Al_2O_3 und 2,40 g SiO_2 , das letztere als Hydrat (3,16 g) eingetragen und bei etwa 1000° erhitzt, bis vollständige Lösung erfolgte. Hierauf wurde langsam abgekühlt und nach dem Erkalten das überschüssige Li_2CO_3 bzw. LiF mittels Essigsäure (1 : 1) gelöst; der Rückstand wurde gewaschen und u. d. M. geprüft. Es entstanden 0,05 mm lange, stets schief auslöschende, monokline Nadelchen mit γ' in der Längsrichtung und $n_{\gamma'} = 1,530$. Natürlicher Spodumen zeigt für $n_{\gamma} = 1,676$ — $1,679$. Wir erhielten demnach auch hier nicht die dem natürlichen Mineral entsprechende Modifikation und sind der Meinung, daß der natürliche Spodumen, ähnlich etwa wie der Beryll, in einem Temperaturbereich stabil ist, welcher der niedrigsten Temperatur der pegmatitischen oder den höheren Temperaturen der hydrothermalen Phase angehört.

²⁾ H. Rosenbusch und E. A. Wülfing, Mikroskopische Physiographie I, 1, 552, 1921/1924.

Enstatit wesentlich niedrigere Lichtbrechung weist auf eine beträchtliche Aufnahme des Li-Al-Silikates in das Enstatitmolekül. Reiner α -Spodumen war nicht zur Ausscheidung gekommen. Forsterit fehlt.

Die beiden folgenden Kristallisationsprodukte (3) und (4) mit 20 bzw. 30 Mol.-% α -Spodumen zeigen im Dünnschliff im wesentlichen dieselben Erstausscheidungen wie in Präparat (2). Die Kristalle sind zuweilen noch größer als in (2); sie erreichen mitunter eine Länge von etwa 0,9 mm und eine Breite bis 0,16 mm. Die optischen Eigenschaften sind dieselben wie in (2), aber die Lichtbrechung nach n_y sinkt weiter auf 1,6250—1,6255 in (3). Die Kristalle in (4) zeigen dieselbe Lichtbrechung wie in (3), d. h. die Aufnahme an Li-Al-Silikat (etwa 20 Mol.-%) ist in (3) im wesentlichen zu Ende. Der restliche Spodumen geht eutektisch in die Grundmasse, deren Menge nach (4) hin immer mehr zunimmt.

In der Grundmasse und auch sonst über die ganze Schlifffläche von (3), weniger von (4) zerstreut finden sich außerdem, aber sehr untergeordnet, etwa 0,4 mm große und häufig zu ganzen Nestern zusammengehäufte, bald rundliche, bald prismatisch oder sechseckig entwickelte Kriställchen von sehr viel höherer Doppelbrechung ($\gamma - \alpha \leq 0,03$) und einer Lichtbrechung $n_{a'} = 1,63$ —1,64, $n_{y'} = 1,67$ bis 1,68, vermutlich Forsterit, entsprechend der N. L. Bowenschen Regel, daß sich in MgSiO_3 -Schmelzen bei hoher Temperatur zunächst Forsterit ausscheidet, der sich erst im Verlauf der Abkühlung zu Klinkoenstatit bzw. Enstatit umsetzt. Das Gleichgewicht war also offenbar infolge zu hoher Versuchstemperatur nach der Forsteritseite verschoben.

O. Andersen und N. L. Bowen¹⁾ haben darauf hingewiesen, wie schwer es ist, aus einer MgSiO_3 -Schmelze Klinkoenstatit frei von Forsterit zur Kristallisation zu bringen; dies gelingt nur aus dem Glase MgSiO_3 , das man vorher durch rasches Abschrecken herstellt. Die Präparate (3) und (4) wurden daher nochmals fein gemahlen und erneut, zunächst bei möglichst hoher Temperatur, zu Glas umgeschmolzen; das Glas wurde rasch abgeschreckt und bei Temperaturen von höchstens 1400° kristallisieren gelassen. So erhielt man nahezu Fo-freie Produkte, an denen die Dichte und das Schmelzintervall der Mischkristalle bestimmt wurden.

Bei weiterem Spodumenzusatz, 50 Mol.-% in (5) und stark abnehmender Viskosität der Schmelze erreichen die Erstausscheidungen eine Größe von 0,7 mm. Die prismatisch und idiomorph gut entwickelten und nun ausschließlich rhombischen Kristalle — die Li-reiche Restschmelze begünstigt offenbar die Auskristallisation der

¹⁾ O. Andersen und N. L. Bowen, Z. f. anorg. Chem. 87, 283, 1914.

rhombischen Form — liegen in einer eutektischen Grundmasse, wie sie im folgenden Schliff (6) näher beschrieben ist. Die Lichtbrechung der von der Restschmelze sehr stark resorbierten Mischkristalle war wie in (3) und (4) nach n_D 1,6250—1,6252.

Das Präparat (6) mit 70 Mol.-% α -Spo stellt ein Kristallisationsprodukt dar, aus dessen Dünnschliffbild die nun gleichzeitige Kristallisation der beiden Komponenten ersichtlich wird.

Es liegt hier eine dem Eutektikum der beiderseitigen Mischkristalle sehr nahe oder mit diesem idente gegenseitige, innige Verwachsung vor, bestehend aus einem wirren Aggregat zahlreicher, fächerartig angeordneter und skelettartig entwickelter, doppelbrechender Kriställchen, die sich bei starker Vergrößerung und Anwendung von Immersionsölen in diskontinuierlich aneinandergereihte Körnchen und Stäbchen von verschiedener Lichtbrechung auflösen (Taf. I, Fig. 3). Offenbar hat sich die an MgSiO_3 reichere Komponente (mit 20 Mol.-% α -Spo) zunächst auszuschcheiden versucht, wodurch die Schmelze an der zweiten, Spo-reichen Komponente übersättigt wurde, die nun fast gleichzeitig oder unmittelbar darauf zur Ausscheidung kam. Wie die thermische Untersuchung (S. 271) zeigt, besitzt diese Mischung tatsächlich den tiefsten Schmelzpunkt der ganzen Reihe: 1250°—1260°.

Präparat (8) mit 90 Mol.-% α -Spo (Taf. I, Fig. 4) zeigt im Gegensatz zu den schlecht kristallisierten intermediären Mischungen (5—7) wieder ausgezeichnet homogene Kristallisation; bei schwacher Vergrößerung, ein vollständig kristallines und lamellar ausgebildetes Gefüge von xenomorph ineinander greifenden, parallel gestellten, etwa 0,5—0,8 mm großen prismatischen Tafeln mit ganz wenig eutektischer Grundmasse. Die Kristalle sind optisch einachsig bis schwach zweiachsig und positiv wie der reine α -Spodumen. Die Lichtbrechung dieser Mischkristalle ist 1,5330—1,5335 und daher etwas höher als die des reinen α -Spodumens ($n = 1,5242$). Es handelt sich um echte Mischkristalle von 90 Mol.-%, α -Spodumen mit etwa 10 Mol.-% Enstatit.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Mischkristalle geschah mittels eines Pyknometers von 3 cm³ Inhalt, dessen Kapillarstopfen mit einer kalibrierten Skala versehen war, um den genauen Inhalt des Pyknometers auch dann berechnen zu können, wenn etwas Wasser verdunstete. Zur Entfernung der anhaftenden Luftbläschen wurde nach G. E. Moore¹⁾ das Pyknometer mit einer, mit frisch ausgekochtem destillierten Wasser gefüllten Vorlage verbunden und die ganze Vorrichtung unter einem Rezipienten evakuiert, worauf man

¹⁾ G. E. Moore, Journ. prakt. Chem. 110, 326, 1870, ref. in W. J. Hillebrand, The analysis of silicate and carbonate rocks, Dep. of the Int. Bull. 700, U. St. Geol. Surv. S. 54—57, Washington 1919.

Tabelle 2.

Vers.- Nr.	Mischungs- verhältnis in Mol.-%		Spez. Gew. auf 20° reduz. $\pm 0,002$	Brechungsexponent der Mischkristalle (für gelb) ($n = \gamma'$)	Auskristallisierte Phasen
	α -Spo	En			
1	—	100	3,175	1,657—1,658 ¹⁾	Klinoenstatit
2	10	90	3,121	1,637	10 Spo—90 En
3	20	80	2,975	1,625	20 Spo—80 En
4	30	70	2,812	Lichtbrechung der Einsprenglinge wie 3	20 Spo—80 En + wenig Eutektikum
5	50	50	2,611	wie 4	20 Spo—80 En + Eutektikum
6	70	30	2,537	—	Eutektikum ohne Einsprenglinge
7	80	20	—	1,533	90 Spo—10 En + Eutektikum
8	90	10	2,366	1,533	90 Spo—10 En
9	100	—	2,280	1,5240—1,5245	α -Spodumen

das in der Vorlage befindliche Wasser durch entsprechendes Neigen in das Pyknometer einfließen ließ, was durch Öffnen des Rezipientenhahnes leicht gelang. Hierauf wurde nochmals erhitzt, bis alle Luftblasen entfernt waren. Im übrigen hielt man sich an die von W. F. Hillebrand²⁾ empfohlenen Vorschriften.

Kontrolliert wurden die erhaltenen Werte nach einer von W. Kunitz²⁾ vorgeschlagenen Titrationmethode mit Azetylentetrbromid und Äthylenbromid: Bestimmung des spez. Gewichtes mittels des Brechungsexponenten der jeweiligen Schwebeflüssigkeit (CHBr_2 -

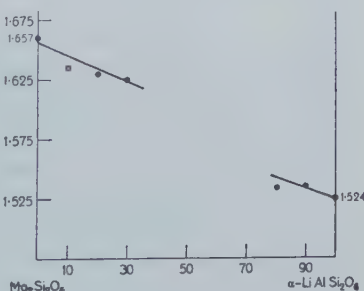
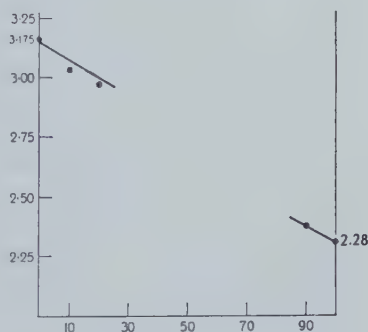


Abb. 1. Dichte und Lichtbrechung der Mischkristalle $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ — $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$.

Abb. 1.

¹⁾ Die Werte schwanken etwas infolge des etwas wechselnden Mischungsverhältnisses der gemessenen Kristalle.

²⁾ W. Kunitz, N. Jb. f. Min. B. B. LX, 181, 1930, siehe auch H. E. Vassar, The Amer. Min. X, 125, 1925.

CHBr_2) $n = 1,648$ (δ 3) und $[\text{CH}_2\text{Br}_2]_2$ $n = 1,539$ (δ 2,18—2,19). Diese Methode ist für die Dichtebestimmung in isomorphen Reihen besonders geeignet, weil die relativen Fehler hierbei fast vollständig ausgeschaltet werden.

Die Ergebnisse der in Tabelle 2 dargestellten Messungen sind in der Abb. 1 durch Kurven dargestellt. Die Zahlen für die Dichte und die Lichtbrechung folgen nur an den beiderseitigen Grenzen der theoretischen Linie, im Mittelstück der Kurve sinken sie beträchtlich unter diese. Die Brechungsexponenten n_γ folgen nicht dem kontinuierlichen Verlauf durchgehender Mischungsreihen, weil sich beiderseits der reinen Komponenten En- bzw. α -Spo-reichere Mischkristalle ausschieden als der jeweiligen Ausgangsmischung entsprach.

II. Das System Mg_2SiO_4 — LiAlSiO_4 .

Vorversuche ließen eine beschränkte Mischkristallbildung nur an den beiderseitigen Grenzen der Ausgangskomponenten erkennen. In den intermediären Konzentrationen treten als Neubildung Enstatitmischkristalle und Li-Spinell hinzu. Das System wird hier ternär.

Tabelle 3.

	Eukryptit			Forsterit	
	ber.	gef.		ber.	
SiO_2	47,51 %	47,40 %	SiO_2	42,69 %	
Al_2O_3	40,61	41,20	MgO	57,31	
Li_2O	11,88	11,53		100,00	
	100,00	100,13 ¹⁾			

Mischungsverhältnis in Mol.-%	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
	10 Eu 90 Fo	20 Eu 80 Fo	30 Eu 70 Fo	40 Eu 60 Fo	50 Eu 50 Fo	70 Eu 30 Fo	80 Eu 20 Fo	90 Eu 10 Fo
SiO_2 . .	43,35	43,95	44,52	45,05	45,54	46,47	46,89	47,30
Al_2O_3 . .	5,25	10,17	14,77	19,11	23,19	30,68	34,11	37,38
MgO . .	49,87	42,90	36,38	30,24	24,47	13,86	9,00	4,37
Li_2O . .	1,53	2,98	4,33	5,60	6,80	8,99	10,00	10,95
Summe .	100,00 ²⁾	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Synthetischer Forsterit bildet im Schmelzfluß stark doppelbrechende, rhombisch kristallisierende Körner von meist unregelmäßiger Begrenzung, Spaltbarkeit nach 010 und 001, D. 3,216, $n_\alpha = 1,635$, $n_\beta = 1,651$, $n_\gamma = 1,670$, Db. 0,035, $2V_{\text{Na}} 85^\circ$, $16'$, $c = \beta$, $a = \gamma$, AE $\parallel$ 001³⁾; keine Zwillinge.

¹⁾ Anal. A. Hofmann.

²⁾ Auf Gewichtsprozente berechnet.

³⁾ O. Andersen und N. L. Bowen, Amer. Journ. of Sci. (4) XXXVII, 1914 und Z. f. anorg. Chem. 87, 296, 1914.

Der natürliche Eukryptit kristallisiert angeblich hexagonal, einachsig, negativ doppelbrechend, $n_{\text{D}} 1,545 \pm 0,002$, $D. 2,667$. Er findet sich in der Natur mit Albit verwachsen, sehr selten als faseriges Umwandlungsprodukt des Spodumens (Branchville, Conn.). Eukryptit ist wiederholt auch künstlich¹⁾ hergestellt worden und kristallisiert aus dem Schmelzflusse in gegenseitig xenomorph begrenzten, tafeligen, einachsigen Kristallen (α -Eukryptit), die gern Skelette bilden (Taf. II, Fig. 7 und 8). Wir fanden die Lichtbrechung für n_{D} 1,527—1,531, die D_b ist niedrig und stets negativ. Die Dichte des synthetischen Minerals beträgt nur 2,362. Der Schmelzpunkt wurde von F. M. Jaeger und H. S. van Klooster²⁾ zu 1388° bestimmt.

F. M. Jaeger und H. S. van Klooster fanden den synthetischen Eukryptit rhombisch, was wir keinesfalls bestätigen konnten.

Der Widerspruch erklärt sich offenbar daraus, daß bei niedriger Temperatur (bis 1000°) und durch bloße Sinterung zunächst skelettartig, etwa ähnlich den Widmannstättenschen Figuren im Meteor-eisen, prismatisch entwickelte, gerade auslöschende Kristalle entstehen, die optisch anomal zweiachsig mit γ' in der Längsrichtung für rhombisch angesehen werden könnten. Bei der Schmelztemperatur (1300 — 1400°) und langsamer Abkühlung der Rohmischung entsteht hingegen immer die negativ doppelbrechende einachsige Form, wie wir in wiederholten Versuchen feststellen konnten. Neue Synthesen des Minerals von W. Büssem und W. Dawihl³⁾ bestätigen übrigens auch röntgenographisch den nephelinähnlichen Charakter des synthetischen α -Eukryptits. G. Trömel⁴⁾ ist daher wohl im Recht, wenn er sagt, daß man sich im Eukryptit sehr nahe an der Grenze der Beständigkeit des Nephelingsitters befindet. Eine geringe Verschiebung der Kristallisationstemperatur nach oben hin begünstigt offenbar die Ausbildung der einachsigen Form.

Die Kristallisationsprodukte (2), (Taf. I, Fig. 5) (3), (4) und (5) mit 10, 20, 30 und 40 Mol.-% α -Eu bestehen aus einem innigen Gemenge von bis 0,6—0,7 mm großen, forsteritähnlichen Kriställchen ohne Grundmasse; (5) enthält eine schwach licht- und doppelbrechende Grundmasse von derselben eutektoiden Beschaffenheit wie die Mischung (5) der Reihe I. Die forsteritähnlichen Mischkristalle bilden ein dichtgedrängtes Haufwerk rundlicher Körner, meist ohne kristallographische Begrenzung, ähnlich wie die Olivine basaltischer Ergußgesteine.

¹⁾ R. Ballo und E. Dittler, loc. cit.

²⁾ F. M. Jaeger und H. S. van Klooster, Versl. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterd. 22, 900, 1914.

³⁾ W. Büssem und W. Dawihl, Veröff. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Silikatforschung, Berlin III, 11, 1930.

⁴⁾ G. Trömel, ebendort VII, 85, 1935.

Zwillinge fehlen; hin und wieder gewahrt man die charakteristischen Basisschnitte mit hoher Db., etwa 0,03, auch nach der a -Achse langgestreckte Hohlformen von Pyramidenform mit Grundmasse gefüllt und mit der Spitze im Mittelpunkt der Kristalle endigend. Die optische Untersuchung dieser Kriställchen in Schnitten annähernd 100 ergab: großer AW. nahezu 90° , optisch positiver Charakter der Db. in Schnitten normal zur optischen Achse noch deutlich erkennbar. Der einzige Unterschied gegenüber dem reinen Forsterit ist die niedrigere Lichtbrechung, bestimmt in Gemischen aus Jodmethylen ($n = 1,74$) und Monobromnaphthalin ($n = 1,6592$). Es wurde gefunden für gelb:

Mischung (2) $n_{\gamma'} = 1,655$

„ (3) $n_{\gamma'} = 1,649$

„ (4) $n_{\gamma'} = 1,648$.

Eukryptit fehlt in allen drei Präparaten; er steckt offenbar in den Mischkristallen. Das Kristallisationsprodukt (6) mit 50 Mol.-% α -Eu enthält in einer feinfaserigen Grundmasse besonders große und gut entwickelte Forsteritkristalle, 0,8 mm lang und 0,6 mm breit, aber durch die Li-reiche Restschmelze nun in voller Auflösung begriffen und zerrissen in einzelne Fetzen und Fahnen. Sehr charakteristisch hier der randliche Übergang der Olivinkristalle in den faserig ausgebildeten Klinoenstatit. Die Forsteritmischkristalle sind stets erstes Ausscheidungsprodukt. Ein vollständiger Ablauf der Reaktion ist durch die rasche Abkühlung der Schmelzmasse nicht erreicht worden. Man sieht deutlich wie die großen und jetzt instabil gewordenen Forsteritkristalle von den Enstatitmischkristallen umwachsen werden und so vor der weiteren Einwirkung der Schmelze geschützt sind. Allenthalben findet sich in der Reaktionszone des Forsterit neben Enstatit auch Li-Spinell in kelyphitartiger Umwachsung.

Aus der Messung des Brechungsexponenten γ' ergibt sich, daß der Forsterit sich mit der Restschmelze zu Mischkristallen Enstatit-Spodumen wie in der Reihe I umsetzte, wobei offenbar unter dem Einfluß der Enstatitkristallisation folgende Reaktion statthatte: $4\text{LiAlSiO}_4 = 2\text{LiAlSi}_2\text{O}_6 + \text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$. Aber auch die Umsetzung des Forsterit zu Enstatit braucht Kieselsäure: $\text{Mg}_4\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = 4\text{MgSiO}_3 + \text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$; daher fehlt in den Ausscheidungen der Eukryptit nun vollkommen und an dessen Stelle erscheint jetzt Lithiumspinell (Taf. II, Fig. 9). Als Neubildung finden sich in der Schmelze demgemäß ausgezeichnet idiomorphe, bis etwa 0,3 mm große Oktaederchen, meist vollkommen isotrop oder ganz schwach doppelbrechend, von der Lichtbrechung $n = 1,73-1,74$ (für gelb), bestimmt in einem Gemisch von Jodmethylen und Monobromnaphthalin; die Lichtbrechung ist noch höher als beide Brechungsexponenten des die Kriställchen einschließenden Mutterminerales Forsterit. Die Lichtbrechung des

von E. Kordes aufgestellten neuen Spinells „ LiAl_5O_8 “ ist 1,735. Unsere Kriställchen zeigen demnach die Eigenschaften des Pentaluminates und nicht die des doppelbrechenden Monoaluminates ($n_\alpha = 1,604$, $n_\gamma = 1,615^1$); vermutlich war etwas Li_2O verdampft zu-gunsten Tonerde reicherer Mischungsglieder.

Bei größerem Eukryptitzusatz wird der Forsterit allmählich vollständig aufgezehrt; es liegt ein unvollständiges Gleichgewicht mit den Komponenten: Mischkristalle Forsterit- α -Eu, Mischkristalle Klinoenstatit- α -Sp₀ und Li-Spinell vor, das sich bei genügend langer Wärmeexposition bei etwa 1250° immer mehr zugunsten der beiden letztgenannten Komponenten verschiebt. Die zu 1557° bestimmte Gleichgewichtstemperatur Forsterit + SiO_2 = Enstatit wird also bei Gegenwart einer leichtflüssigen Restschmelze ganz wesentlich herabgesetzt.

Forsterit und Eukryptit kristallisieren von 50 Mol.-% Eukryptit an nicht mehr nebeneinander aus, weil nach N. L. Bowens Reaktionsprinzip der Forsterit einfach silifiziert wird (Taf. II, Fig. 9)².

In der Mischung (7) mit 70 Mol.-% α -Eu sind die Forsteritkriställchen nahezu aufgezehrt und fast vollkommen in Enstatit umgewandelt. Wie in (6) findet sich an Stelle des Eukryptit Li-Spinell in etwa 0,05 mm großen Oktaedern. Der Schliff zeigt im übrigen ein fächerartig ausgebildetes, inniges Gemenge schwach licht- und doppelbrechender Kristallite und stellt das Eutektikum der beiderseitigen Grenzmischkristalle dar, wie die betreffende Mischung in der Reihe I. Dasselbe ist aber durch Hinzutritt von Li-Spinell ein ternäres geworden.

In den beiden letzten Präparaten (8) und (9) mit 80 und 90 Mol.-% α -Eu kristallisieren wieder eukryptitähnliche Mischkristalle in prismatisch entwickelten Formen, einachsige, in (8) auch anomal schwach zweiachsige und negativ doppelbrechend. Db. gering. Die Lichtbrechung n_γ war in (8) 1,544, in (9) 1,545. Auch in (8) erkennt man immer noch sehr deutlich die oben erwähnte Umsetzung zu Enstatit und Spinell. Die Kristalle sind stark resorbiert und zeigen massenhaft Spinelleinschlüsse. Die Kristalle der Mischung (9) haben sich hingegen mit der Schmelze fast vollständig ins Gleichgewicht gesetzt und bestehen aus gesättigten Mischkristallen 10 Mol.-% Fo mit 90 Mol.-% α -Eu (Taf. II, Fig. 6).

¹) Das Monoaluminat $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, hergestellt aus den stöchiometrisch berechneten Mengen γ -Tonerde und Lithiumkarbonat im Überschuße von Lithiumkarbonat geschmolzen, bildet ein inniges Aggregat olivinähnlicher, abgerundeter Körner von 0,5 mm Durchmesser mit einer Lichtbrechung wie oben angegeben. Die Zahlen stimmen überein mit den von H. E. Boeke und W. Eitel angeführten. (Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie, 203, 1923.) Die Kristalle sind einachsige und optisch negativ.

²) N. L. Bowen, The evolution of the igneous rocks, Princeton S. 60, 1928.

Tabelle 4.

Vers.- Nr.	Mol.-% der Mischung		Spez. Gew. 20° C $\pm 0,002$	Brechungs- exponent (für gelb) $n = \gamma'$	Auskristallisierte Phasen
	α -Eu	Fo			
1	—	100	3,216	1,670 ¹⁾	Forsterit
2	10	90	3,136	1,655	90 Fo—10 Eu
3	20	80	3,069	1,649	80 Fo—20 Eu
4	30	70	3,043	1,648	70 Fo—30 Eu
5	40	60	2,866	1,642	70 Fo—30 Eu
6	50	50	2,713		Mischkristalle wie 5, Umsetzung zu Enstatit- mischkristallen und Spinell
7	70	30	n. b.	n. b.	Eutektikum
8	80	20	2,519	1,544	Mischkristalle wie 9
9	90	10	2,460	1,545	10 Fo—90 Eu
10	100	—	2,362	1,531 ²⁾	α -Eukryptit

Die Zahlen für die Dichte und die Lichtbrechung (Abb. 2) folgen nur an den beiderseitigen Grenzen dem Mischungsgesetz und es gelten dieselben Verhältnisse wie in der Reihe 1; die beiden Komponenten mischen sich, ohne eine merkliche Volumänderung zu erfahren, zu einem geringen Prozentsatze.

Thermische Untersuchungen.

Eine vollständige Bestimmung der Gleichgewichtstemperaturen war auf Grund der optischen Untersuchung der Kristallisationsprodukte nur in der Reihe Spo—En möglich. In der Reihe Eu—Fo mußte man sich in Hinsicht der Umsetzung der Mischkristalle zu Enstatit und Spinell auf die Untersuchung der beiderseitigen Grenzmischungen beschränken. Bei beiden Reihen verwendete man die statische Methode³⁾. Wir verwendeten einen im Institute durch Mechaniker L. Mayer gebauten Innenwicklungssofen nach dem Muster von A. L. Day und J. K. Clement (3,65 m Platindraht mit 30% Rh von 0,3 mm Drahtstärke). Die Konstanthaltung der Temperatur auf $\pm 5^0$ erfolgte mittels eines Heraeusschen Temperaturreglers. Die obere Grenze der Benützbarkeit unseres Ofens lag bei 1500°. Zur Temperaturmessung diente ein Thermoelement aus Pt-Pt·Rh von 0,4 mm

¹⁾ O. Auwersen und N. L. Bowen, Z. f. anorg. Chem. 87, 283, 1914.

²⁾ F. M. Jaeger, Journ. Wash. of Sci. 1, 49, 1911.

³⁾ A. L. Day und J. K. Clement, Amer. Journ. of Sci. 4, 25—26, 1908; ferner J. B. Ferguson und H. Merwin, ebendort 4, 46, 1918.

Durchmesser mit Millivoltmeter (Eichsubstanz: synthetischer Diopsid 1391⁰)¹⁾.

Die 0,2—0,3 g enthaltenden Proben der u. d. M. auf vollständige Glasfreiheit untersuchten Kristallisationsprodukte wurden in Platinfolie in einem beiderseits offenen Quarzrohr von 20 cm Länge und 7 mm Durchmesser auf die jeweils gewünschte Temperatur gebracht und hier so lange erhitzt, bis das Gleichgewicht erreicht war. Die Expositionszeit betrug 20—40 Minuten. Die abgeschreckte Probe wurde hierauf u. d. M. auf beginnende, bzw. beendete Glasbildung geprüft²⁾. Die Ergebnisse der Messungen finden sich in den Tabellen 5 u. 6 und den Abb. 3 u. 4.

Die Gleichgewichtstemperaturen der Fo-reichen Mischkristalle der Reihe 2 bestimmte man mit Rücksicht auf die hohe Schmelztemperatur im Tammannofen. Die Proben, deren Temperaturen mit einem Mikropyrometer nach H. v. Wartenberg gemessen wurden³⁾, befanden sich in einem, mit dünnem Iridiumblech ausgekleideten Magnesiaschiffchen. Der Lampenfaden des Pyrometers war nach der Angabe von O. Andersen und N. L. Bowen⁴⁾ gegen das Iridiumblech, das sich aufrecht in dem die Proben tragenden Schiffchen befand, bzw. gegen die Schiffchenwand gerichtet. War die gewünschte

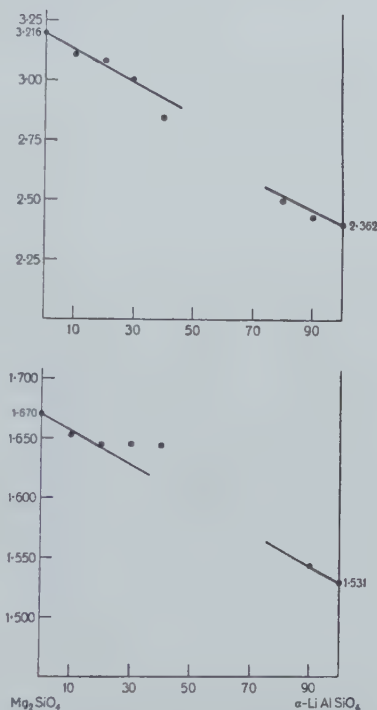


Abb. 2. Dichte und Lichtbrechung der Mischkristalle $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—LiAlSiO}_4$.

¹⁾ Die Temperatur der freien Enden wurde mit Hilfe der Formel $(20 - t) \cdot 0,5$ berichtigt.

²⁾ In der Literatur findet sich häufig die Angabe „das Glas wurde abgekühlt, bis die ersten Kristalle erscheinen“; den Verfassern war es niemals möglich, derartige Erstkristallisationen mit genügender Sicherheit festzustellen, weil bei dem raschen Abschrecken auch das Glas häufig anomale Db. erkennen läßt. Die Verfasser begnügten sich daher zur Bestimmung der Solidus- und Liquiduskurven mit den viel sicherer bestimm- und reproduzierbaren Temperaturfeststellungen der Glasbildung T_1 (Beginn) und T_2 (Ende der Glasbildung).

³⁾ Das optische Pyrometer wurde durch Bestimmung des Zerfallspunktes von MgSiO_3 1557⁰ (Bildung von Forsterit) geeicht.

⁴⁾ O. Andersen und N. L. Bowen, loc. cit. S. 286.

Tabelle 5.

Vers.- Nr.	Zusammensetzung in Gewichts-%				Auskristallisierte Phasen	T ₁ und T ₂ in ° C	Zustand nach erreichtem Gleich- gewicht
	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂			
1	—	—	49,17	59,83	Klinoenstatit	1557	Inkongr. Umw. Punkt ¹⁾
2	0,97	3,30	33,32	60,41	MgSiO ₃ -reiche Mischkristalle ohne Grundmasse	1400	Kristalle mit wenig Glas
3	1,89	6,45	30,69	60,97	wie 2	1510	Kristallreste in Glas
4	2,77	9,49	26,26	61,48	MgSiO ₃ -reiche Mischkristalle in eutektischer Grundmasse	1280	Kristalle und Glasspuren
5	4,44	15,14	17,47	62,95	wie 4. Kristalle z. T. resorbiert	1475	Kristallreste in Glas
6	5,96	20,34	10,34	63,36	Eutektikum	1250	Beginn der Glasbildung
7	6,68	22,79	6,76	63,77	LiAlSi ₂ O ₆ -reiche Mischkristalle in eutektischer Grundmasse	1420	Kristall und Glas
8	7,37	25,14	3,31	64,18	LiAlSi ₂ O ₆ -reiche Mischkristalle ohne Grundmasse	1260	Glas
9	8,03	27,40	—	64,57	α -Spodumen	1225	Kristallin
						1275	Glas in Spuren
						1330	Kristall und Glas
						1360	Kristallreste in Glas
						1380	Kristallreste in Glas
						1390	Glas
						1400	Glas

1) Nach N. L. Bowen und O. Andersen, loc. cit. 288.

Tabelle 6.

Vers.- Nr.	Zusammensetzung in Gewichts-%				Auskristallisierte Phasen	T_1 und T_2 in ° C	Zustand nach erreichtem Gleichgewicht
	Li_2O	Al_2O_3	MgO	SiO_2			
1	—	—	57,31	42,69	Forsterit	1890 ¹⁾	Forsterit umkristallisiert
2	1,53	5,25	49,87	43,35	Forsteritreiche Mischkristalle (M I)	1700 ²⁾	Beginnende Neubildung kleinster Forsteritkriställchen aus Glas
3	2,98	10,17	42,90	43,95	wie 2	1330	wie 2
4	4,33	14,77	36,38	44,52	wie 2 mit sehr wenig Grundmasse	1450	wie 2,
						1680	vollständig geschmolzen unter Neubildung von Forsterit
5	5,60	19,11	30,24	45,05	wie 2, eingebettet in etwas Grundmasse	1400	Kristalle mit wenig Glas
6	6,80	23,19	24,47	45,54	Umwandlung in Enstatitmischkristalle (M II) und Spinell	1570	Glas
						1270	Die Grundmasse schmilzt zu Glas.
						1375	Die Einsprenglinge beginnen zu schmelzen
7	8,99	30,68	13,86	46,47	Eutektikum: M II und M III	1270	Glasbildung
8	10,00	34,11	9,00	46,89	Eukryptitreiche Mischkristalle (M III) in eutektischer Grundmasse	1270	Die Grundmasse schmilzt zu Glas.
						1330	Die Einsprenglinge schmelzen zu Glas; Kristallreste erhalten
9	10,95	37,38	4,37	47,30	Eukryptitreiche Mischkristalle (M III)	1270	Kristalle und Spuren Glas.
					α -Eukryptit	1360	Glas und Kristallreste
10	11,88	40,61	—	47,51		1388	Glas und Kristallreste
						1400	Glas

¹⁾ Nach O. Andersen und N. L. Bowen, loc. cit.²⁾ Höhere Temperaturen als 1700° konnten mit unserer Versuchsanlage nicht erreicht und konstant gehalten werden.

Temperatur erreicht, so wurde abgeschreckt und die erkaltete Probe u. d. M. auf Glasbildung geprüft. So gelang es, die betreffenden Phasen in möglichst engen Temperaturgrenzen festzulegen. Die Meßfehler betrugen ca. $\pm 10^0$. Die Kurven für die nicht erreichbaren hohen Temperaturen sind in der Abb. 4 strichliert gezeichnet.

Das Schmelzdiagramm Abb. 3 zeigt Mischkristallbildung nach dem Typus V von Roozeboom. Die Schmelzen hoher Konzentration an der jeweils zweiten Komponente scheiden Mischkristalle mit einerseits 20 Mol.-% α -Spo, andererseits etwa 10 Mol.-% En aus; die Struktur der Schiffe dieser Kristallisationsprodukte ist homogen mit geringer Andeutung von Zonarstruktur.

Alle anderen Kristallisationsprodukte zwischen den oben angegebenen Grenzzahlen bestehen hingegen aus den beiderseitigen Grenz-mischkristallen umgeben

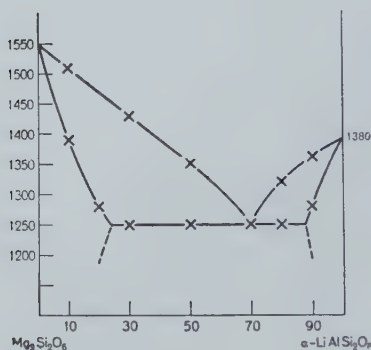


Abb. 3.
Das System $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ — $\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$.

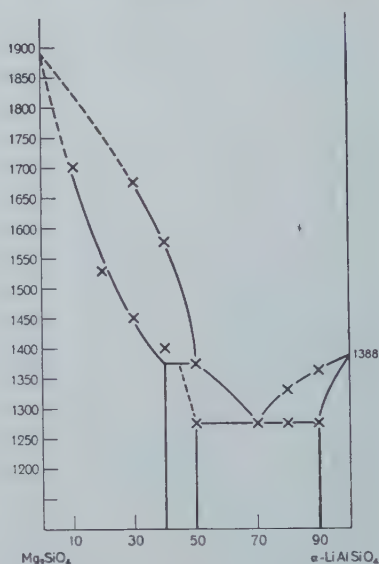


Abb. 4.
Das System Mg_2SiO_4 — LiAlSiO_4 .

von eutektischen Ausscheidungen, die in reiner Form in der Mischung 30 Mol.-% En, 70 Mol.-% α -Spo vorliegen. Eine allenfalls eintretende Entmischung bei sinkender Temperatur ist im Diagramm angedeutet, aber nicht experimentell bestimmt.

Das Diagramm Abb. 4 zeigt Mischkristallbildung bis etwa 30 Mol.-% α -Eu (M I), diese Mischkristalle setzen sich bei einer Temperatur von 1350—1400⁰ mit der Li- und SiO₂-reichen Restschmelze zu Enstatit—Spodumenmischkristallen (M II) um, wobei sich Li-Spinell bildet. Die Mischkristalle (M II) bilden mit den Eukryptit-reichen Mischkristallen (M III) nach Art einer Legierung eine gegenseitige Lösung mit einem Eutektikum von 70 Mol.-% α -Eu (1275⁰); das ist nur möglich, wenn die beiden Ausgangskomponenten in be-

schränktem Maße mischbar sind. Der reine α -Eukryptit bildet mit dem Forsterit Mischkristalle (M III) bis etwa 10 Mol.-% Fo; ganz untergeordnet bildet sich auch hier noch etwas Li-Spinell. Das System ist nur an den beiderseitigen Grenzen binär, zwischen 40 und 90 Mol.-% α -Eukryptit ist das Diagramm zwar binär skizziert, aber durch die Spinellbildung zumindest ternär geworden, was hier ausdrücklich vermerkt sei. Es liegt der Typus IV nach Roozeboom vor. Die Ergebnisse der optischen Untersuchung stehen mit den thermischen Daten in guter Übereinstimmung.

Zusammenfassung.

Eine Schwierigkeit bei der Ausführung der in dieser Arbeit beschriebenen Versuche war der Umstand, daß das künstlich, aus dem trockenen Schmelzfluß hergestellte Lithiumaluminiumsilikat von der Formel $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ nicht wie der natürliche Spodumen monoklin, sondern in einer kristallographisch noch unbekannten — nach F. M. Jaeger vielleicht tetragonalen — Form kristallisiert. Das optische Verhalten dieses künstlichen α -Spodumens deutet durchaus nicht auf ein Kettengitter $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, sondern die synthetische α -Modifikation läßt sich vermutlich eher nach Art des Leuzit auffassen als eine gerüstartige Verkettung von SiO_4 -Tetraedern mit der Struktur $\text{Li}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$. Dies ließe sich nur an Einkristallen röntgenographisch entscheiden. Jedenfalls kommt es trotz der analogen Bruttoformel in bezug auf die Gesamtzahl der Atome und der gleichen Anzahl der positiven und negativen Bausteine der beiden Komponenten Enstatit und Spodumen zu keiner vollständigen Mischungsreihe. Das gleiche gilt für die Reihe Forsterit- α -Eukryptit. In den beiden Reihen liegt der Typus V bzw. IV nach Bakhuis Roozeboom vor: Beschränkte Mischbarkeit unter Bildung eines Eutektikums, ein sehr häufiger Fall bei Stoffen, die bei vollständiger Mischbarkeit im flüssigen Zustande keine Verbindung miteinander bilden. Enstatit bildet mit α -Spodumen und Forsterit mit α -Eukryptit nur in beschränktem Maße Mischkristalle; die Grenzen der Mischbarkeit liegen auf der Enstatitseite bei höchstens 20 Mol.-% α -Spo, auf der Spodumenseite bei etwa 10 Mol.-% En. Innerhalb der Konzentration 20—80 Mol.-% α -Spo gibt es keine homogenen Mischkristalle. Die intermediären Schmelzen zerfallen hier in die beiderseitigen Grenz-mischkristalle unter Bildung eines Eutektikums.

Das System Forsterit- α -Eukryptit ist nur an den beiderseitigen Grenzen binär. Die Grenzmischkristallbildung ist bei etwa 30 Mol.-% α -Eu auf der Fo-Seite und 10 Mol.-% Fo

auf der Eukryptitseite gelegen. Die intermediären Schmelzen dieser Reihe kristallisieren inkongruent unter vollständiger Aufzehrung des Forsterits zu Enstatitmischkristallen und Neubildung von Lithiumspinell.

Die Zusammensetzung der Mischungen liegt im Dreistoffsystem $\text{MgO—SiO}_2\text{—Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ auf den im Diagramm Abb. 5 bezeichneten Linien $\text{MgSiO}_3\text{—LiAlSi}_2\text{O}_6$ und $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—LiAlSiO}_4$. Nur die ausgezogenen Linienteile entsprechen Mischkristallen. Die Pfeile weisen auf die beiden Eutektika, deren Zusammensetzung oben angegeben ist. Im Dreistoffsystem liegt vermutlich eine eutektische Linie vor, die ungefähr parallel läuft der Seite $\text{Li}_2\text{AlO}_4\text{—Nahe der Mischung ein Tripelpunkt vor-Forsterit, Enstatit und sind.}$

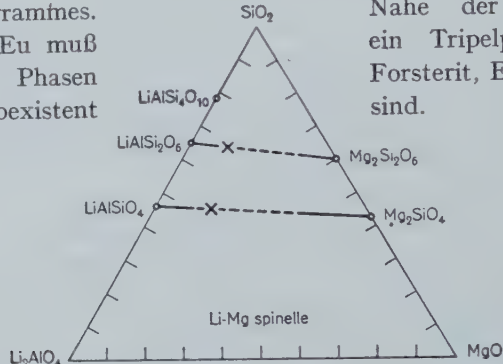


Abb. 5. Diagramm der Systeme $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6\text{—LiAlLi}_2\text{O}_6$ und $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—LiAlSiO}_4$

Die bemerkenswerte Mischbarkeit des Forsterit mit α -Eukryptit auf der Forsteritseite läßt auf eine kryptodimorphe rhombische Modifikation des α -Eukryptit schließen. Auf der Eukryptitseite sind die Mischkristalle nephelinähnlich und die Struktur des α -Eukryptit wäre hier $\text{Li}[\text{AlSiO}_4]$ wie im Nephelin. Neben der niedrigen Licht- und Doppelbrechung spricht auch die niedrige Dichte der beiden synthetischen Minerale α -Spodumen und α -Eukryptit mit Entschiedenheit dafür, daß hier Silikate mit lockeren, dreidimensionalen Tetraederverbänden nach Art der Feldspäte vorliegen. Optik und Dichte stehen einer dichtesten O-Packung, wie sie bei Olivinen und Pyroxenen annähernd vorhanden ist, jedenfalls entgegen.

Der Einbau größerer Mengen von LiAl für (Mg_2) erzeugt in den intermediären Konzentrationen Spannungen im Gitter, die sich in einem verminderten Kristallisationsvermögen und veränderten optischen Eigenschaften der entmischten Kristalle auffallend bemerkbar machen und nach H. Seifert offenbar begründet sind durch den regellosen Ersatz vikariierender Bauelemente und das hierdurch bedingte wechselnde Kraftfeld der Atome (schwankende Gitterkonstruk-

tion)¹⁾. Herr Prof. F. Machatschki hatte die Freundlichkeit, an einigen unserer Präparate Pulveraufnahmen durchzuführen. Danach zeigten die Mischkristalle 10 Mol.-% En, 90 Mol.-% α -Spo Gitterkonstanten, sehr ähnlich dem reinen α -Spodumen. Die intermediären Mischungen (50 Mol.-% En, 50 Mol.-% α -Spo) waren hingegen deutlich zweiphasig und ließen die Linien der Einzelkomponenten wiederfinden. Die Mischkristallbildung war hier stark gestört. Offenbar ist der Ersatz von Mg durch Al doch von geringerem Einfluß als man nach den Ionenradien erwarten sollte, da auch in Diagrammen mit Vergleichssubstanz eine Linienverschiebung gegenüber α -Spodumen nicht feststellbar war. Der Nachweis beiderseitiger Grenzmischkristalle führt zu dem Schluß, daß, wie dies bei isodimorphen Substanzen der Fall ist, die im Überschuß befindliche Komponente dem anderen Partner ihr Gitter bis zu einem gewissen Grade aufzwingt, wobei sich Li und Mg wechselseitig ersetzen können, wenn der Ladungshaushalt durch das III-wertige Al, vielleicht besser noch durch III-wertiges Fe ausgeglichen wird. Für eine derart „erzwungene Isodimorphie“ spricht der in beiden Reihen ähnliche Bautypus jedes der beiden korrespondierenden Minerale.

Die synthetischen Versuche zeigen, daß bei Vorhandensein der beiden Elemente Mg oder Li in den Schmelzen, der Einbau des jeweils zweiten Elementes in das betreffende Kristallgitter durchaus und zwar in ganz beträchtlicher Menge möglich ist und daß selbst der Forsterit imstande ist, Lithium in sein Gitter aufzunehmen, wenn ihm dieses in seinem eigenen Bautypus (A_2BX_4) dargeboten wird.

Herrn Prof. F. Machatschki in Tübingen danken wir herzlich für seine Mithilfe bei der Deutung der Strukturen unserer Kristallisationsprodukte sowie für die röntgenographischen Untersuchungen.

Herrn Dr. J. Vornatscher sind wir für die photographischen Aufnahmen unserer Dünnschliffe (Zeiss-Ikon-Mikrogerät) zu bestem Dank verpflichtet.

¹⁾ Siehe hierzu die aufschlußreichen Studien: H. Seifert, *Anomale Mischkristalle*, *Fortschr. d. Min. und Petr.* XIX, 135, 1935 und XX, 324, 1936.

Bildung des Dolomits und Dolomitisierung.

Von G. Linck, Jena.

In einer Arbeit¹⁾ betitelt „Der Sitz der Dolomitisierung. Versuch einer Auswertung der Bohrergebnisse von Funafuti“ hat neuerdings Herr Hans-Theodor Reuling das Wort genommen zur Erklärung der Dolomitbildungen.

Soweit sich die Arbeit mit den tatsächlichen Verhältnissen des Korallenriffes von Funafuti befaßt, ist sie sehr dankenswert und die Tatsachen werden auch kaum von irgend jemand bezweifelt werden; es sei denn, daß neue Bohrungen und neue Analysen neue Tatsachen ergeben würden.

Aber der Verfasser jener Arbeit bleibt nicht bei der Feststellung „des Sitzes“ der Dolomitisierung stehen, sondern leitet daraus neue Meinungen — Hypothesen — über den Vorgang der Dolomitisierung ab. Nun ist es aber ein altes Wort, daß Neuheit der Anschauungen noch lange nicht deren Richtigkeit verbürgt, und dies um so weniger je unvollkommener man sich mit den Tatsachen vertraut machte.

Zu diesen Tatsachen gehören ohne allen Zweifel auch die Experimente über die Bildungsmöglichkeit des Dolomits, ja Poincaré meint, das Experiment sei „die einzige Quelle der Wahrheit“, weil es reproduzierbar ist. Die Geologie kann also ebensowenig das Experiment entbehren als die Petrographie, insbesondere die Sedimentpetrographie. Freilich werden dadurch dem hohen Flug der Gedanken die Flügel gestutzt.

Dabei bin ich mir wohl bewußt, daß man nach gelungenem Experiment nicht sagen kann: so **muß** es in der Natur auch gewesen sein, sondern nur, so **kann** es gewesen sein. Derjenige, welcher das Problem nur durch Denkexperimente lösen will, hat nun erstlich zu beweisen, daß es durch die gelungenen Experimente nicht lösbar ist. Dann erst hat er das Recht, seine abweichende Meinung zu sagen. Es bleibt aber eine Meinung, und wie häufig diese wechselt, dafür hat die Geologie, wie jede Wissenschaft, reichlich viele Beispiele.

¹⁾ Abh. d. Senckenberg. Naturf. Ges. 428, 1934.

Was besagt nun das Experiment, das unmittelbar als Vorgang in der Natur beobachtete, oder das künstlich durchgeführte? Es besagt: Dolomit, das Doppelsalz des kohlensauren Kalkes und der kohlensauren Magnesia, entsteht nur dort, wo die beiden genannten Salze bei einem Überschuß von freier Kohlensäure (in Lösung?) zusammenreffen. Wesentlich erhöhte Temperatur oder wesentlich erhöhter CO_2 -Druck ist dabei nicht nötig¹⁾.

Diese Bildungsart ist ohne weiteres verständlich bei einem Mineralwasser, das in geschlossener Stahlflasche aus Palästina nach Frankreich gesandt wurde; sie ist leicht begreiflich bei dem Vorkommen von Dolomitkristallen auf Spalten, Gängen, in Hohlräumen usw.; sie ist nicht ausgeschlossen in Sinter-(Tuff-)Bildungen; sie wäre denkbar dort, wo Lösungen von Bikarbonat des Magnesiums in Kalksteine eindringen, aber dies ist schon Metasomatose.

Die Frage ist hier nur: wo kommt das Magnesiumkarbonat her? Daß in der Natur viele und reichliche Lösungen von Magnesiumsalzen vorhanden sind, bedarf nicht der Feststellung. Es fehlen aber die Lösungen von Magnesiumkarbonat fast ganz, wenigstens sind sie an Menge und Verbreitung mit denen anderer Salze (Sulfaten und Chloriden) gar nicht zu vergleichen. Da wir nun aber wissen, daß manche Organismen in ihren Schalen und Skeletten neben kohlensaurem Kalk, besonders wenn dieser als Kalzit auftritt, bis zu 9% MgCO_3 (oder mehr?) abscheiden²⁾, könnte man glauben, sie nehmen dieses aus dem Meerwasser. In diesem ist aber sehr, sehr wenig, oder gar kein Magnesiumkarbonat enthalten oder läßt sich daraus nicht abscheiden. Es ist ähnlich wie mit dem auf gleichem Wege abgeschiedenen kohlensauren Kalk, der von dem Organismus nicht oder nicht immer als solcher, sondern als Sulfat aufgenommen und von ihm durch die Lebensvorgänge in Karbonat umgewandelt wird. So wird auf gleiche Weise Magnesiumkarbonat aus Sulfat oder Chlorid gebildet werden. Diese Ausscheidung erfolgt nachgewiesenermaßen³⁾ als amorphes Gel. Die Gele des Kalzium- und des Magnesiumkarbonats adsorbieren sich gegenseitig (Lincksches Mischsalz⁴⁾). Bei der Umwandlung des Gels in eine kristalline Phase des Kalziumkarbonats in Vaterit $\rightarrow$ Aragonit oder Vaterit $\rightarrow$ Kalzit wird das Magnesiumkarbonat entweder ausge-

¹⁾ Bär, Otto, Versuch einer Lösung des Dolomitproblems auf phasentheoretischer Grundlage. Dissert. Frankfurt 1925.

²⁾ Bütschli, O., Untersuchungen über organische Kalkgebilde usw. Abh. der kgl. Ges. der Wissensch. zu Göttingen. N. F. VI 3.

³⁾ Mayer, F. K., Über die Modifikation des Kalziumkarbonats in Schalen und Skeletten rezenter und fossiler Organismen. Chemie der Erde VII, 346, 1932.

⁴⁾ Linck, G., Ztschr. d. d. geol. Ges. 230, 1909 und N. F. I, 18, 1911. Schmidt, K., Mischsalze von Ca-Mg-Karbonat. Diss. Jena 1913.

schieden und verschwindet, wie z. B. die aus Aragonit bestehenden Kalkgebilde ganz oder fast ganz frei davon sind — es kann vom Aragonitgitter nicht aufgenommen werden —, oder das Magnesiumkarbonat wird in den Kalzit aufgenommen. In welcher Form das letztere geschieht, ob einfach in das Kalzitgitter eingebaut oder als Dolomit im Kalzit verwachsen — man kennt ja sog. Dolomite, die aus Kalzit mit homoax eingelagerten winzigen Dolomitkriställchen bestehen¹⁾, ob also das eine oder das andere der Fall ist, ist bis heute nicht erwiesen. Eine Röntgenuntersuchung wäre notwendig.

Sei dem, wie ihm wolle; an die Bildung eines Dolomitgesteines ist auf diesem Wege nicht zu denken, denn das Gestein müßte zusammenbrechen, wenn der überschüssige Kalzitgehalt ausgelaugt würde. Vielleicht könnte eine Strukturanalyse Aufklärung bringen.

Auf diese Weise werden also offenbar nicht auch nur entfernt ausreichende Mengen von Magnesiumkarbonat zur Bildung der Dolomitgesteine geliefert. Wir müssen schon nach einer anderen Quelle suchen, und finden diese in den Salzen des Meerwassers, sei es in ihm selbst oder in den daraus entstandenen Salzlagern. Aber wie kann sich aus Sulfaten oder Chloriden des Magnesiums sein Karbonat bilden und wie daraus Dolomit?

Das Kalziumkarbonat ist ja weitgehend in fast allen Gewässern vorhanden, und wird daraus auf anorganischen (chemischen) oder organogenem Wege als Sinter, Sand, Schlamm, Oolithe, Schalen usw., aber auch, unter Umständen aus einem Sol ausgeflockt, niedergeschlagen, während eventuell vorhandenes oder neugebildetes Magnesiumkarbonat in Lösung oder im Solzustand verbleibt oder vom CaCO_3 -gel adsorbiert wird.

In paralischen Mooren, die also von Zeit zu Zeit vom Meerwasser überflutet werden, sind neben sonstigen Inkohlungsprodukten (Erdölen) Ammoniak und Kohlensäure vorhanden, die einerseits infolge der Anwesenheit der Schutzkolloide (organische Inkohlungsprodukte) zur Abscheidung von Kalziumkarbonatgel aus dem Sulfat oder Bikarbonat führen und andererseits mit dem Magnesiumsulfat oder -Chlorid zu Mg-Karbonat reagieren, das aber bekanntlich normalerweise nicht gefällt, jedoch von dem Kalziumkarbonatgel adsorbiert wird (Lincksches Mischsalz). Wenn diese Gele unter kleinem Kohlen säurepartialdruck kristalloid werden, kann dies unter Erhaltung ihrer eigentümlichen brombeerartigen, wolkenähnlichen Gestalt mit radialstrahliger bzw. -faseriger Textur geschehen. Dabei geht das Kalziumkarbonat mit dem Magnesiumkarbonat unter Ausscheidung des je-

¹⁾ Linck, G., Über ein neues Reagens zur Unterscheidung von Dolomit und Kalzit in Dünnschliffen. Bericht über die XVI. Vers. des oberrhein. geolog. Vereins in Lahr 1883, S. 13.

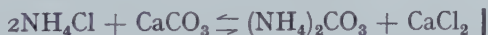
weils überschüssigen Anteils der beiden Bestandteile die Ehe zu Dolomit ein¹⁾).

Solcher oder ähnlicher Bildungsart können noch manche andere Dolomite besonders in Seen, Sümpfen, Salzpflanzen usw. sein. Man mag dies als eine primäre Dolomitbildung ansehen.

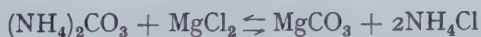
Anders aber ist es, wenn wir primäre Ablagerung von Kalziumkarbonat in irgendeiner der drei Modifikationen haben, und diese dolomitisiert werden sollen. Ein Umstand, wie er wohl für die meisten gesteinsbildenden Dolomite zutrifft. Dahin gehören alle organogenen und anorganogenen Kalkablagerungen, die der tieferen Meere, der litoralen Faulschlamm, der Riffe usw.

Bis heute haben wohl tausendfach variierte Versuche durch Einwirkung von Meerwasser oder von Lösungen der Chloride oder Sulfate des Magnesiums auf Kalziumkarbonat keinen Dolomit zu erzeugen vermocht. Jedoch soll nicht verschwiegen werden, daß es bei gewissen Versuchen gelungen ist, durch längere Einwirkung einer Magnesiumsulfatlösung auf Vaterit bei einer Temperatur von 60° C und einem (Stickstoff-)Überdruck von 20 Atm. wohl Magnesit und Gips, niemals aber Dolomit zu erzeugen²⁾.

Setzt man aber der Magnesiumsulfatlösung geringe Mengen eines Ammonsalzes z. B. Chlorid und Kohlensäure zu, dann entsteht Dolomit. Dies hat seinen Grund in folgendem: Ohne das Ammonsalz wirkt bei höherer Temperatur das Magnesiumsulfat auf Vaterit unter Bildung von Gips. Die Gegenwart von Kalziumsulfat in der Lösung vermindert die Löslichkeit des Kalziumkarbonats besonders beim Mangel an freier Kohlensäure außerordentlich. Davon ist die Folge, daß das gebildete Magnesiumkarbonat überhaupt kein Kalziumkarbonat vorfindet, mit dem es sich zum Doppelsalz vereinigen könnte, zumal das Magnesiumkarbonathydrat erfahrungsgemäß bei den hohen Überdrücken (z. B. 20 Atm. Stickstoff) sofort in Magnesit übergeht. Ist dagegen ein Ammonsalz z. B. Chlorid und freie Kohlensäure vorhanden, so entsteht zunächst nach der Gleichung



Ammoniumkarbonat und mit Mg-Chlorid nach der Gleichung



Magnesiumkarbonat und wieder Ammoniumchlorid, und dieser Vorgang setzt sich als eine typische Kettenreaktion unter Umständen bis zum völligen Verbrauch des Kalziumkarbonats fort. Geringer

¹⁾ Linck, G. u. Köhler, E., Über Torfdolomite. Chemie d. Erde VIII, 218, 1934.

²⁾ Köhler, E., Über die Entstehung von Schaumspat und Dolomit. Chemie d. Erde VI, 263, 1931.

Kohlensäurepartialdruck begünstigt die Löslichkeit des kohlensauren Kalkes und das Magnesiumkarbonat findet nun die nötigen Kalziumkarbonationen zur Bildung des Doppelsalzes.

Es ist dabei, wie es scheint, vollkommen gleichgültig, in welcher Phase der kohlensaure Kalk vorhanden ist. Die weniger stabile Phase hat nur den Vorteil größerer Löslichkeit und Reaktionsfähigkeit. Auch die Gegenwart von Kochsalz steigert die Löslichkeit des Kalziumkarbonats.

Die Meinung Köhlers¹⁾, daß der Dolomit so entstehe, daß im Kalzitgitter einfach ein Ca durch ein Mg ersetzt werde, ist irrig. Das Gitter ist ein Schichtgitter, in welchem Schichten der beiden Salze regelmäßig miteinander wechseln. Wäre Köhlers Meinung richtig, so müßte es auch Dolomitekristalle geben, welche nicht als Doppelsalze aufzufassen wären, also nicht das Verhältnis $\text{Ca:Mg} = 1:1$ zeigten. Daß es solche nicht gibt, ist lange erwiesen. Auch eine Betrachtung der Ionenradien von Kalzium und Magnesium führt zum selben Ergebnis. Ca mit 1,06 Å und Mg mit 0,78 Å sind zu verschieden, um sich so einfach austauschen zu können.

Den Vorgang der Dolomitisierung hat man sich vielleicht so vorzustellen wie den der homoaxen Pseudomorphosierung von Kalzit nach Aragonit durch Lösungsmittel. Dieser, leichter löslich, löst sich auf und jener, schwerer löslich, scheidet sich Zug um Zug ab. So löst sich auch der kohlensaure Kalk in kohlensäurehaltigem Wasser leicht und der schwerer, aber kongruent lösliche Dolomit scheidet sich ab unter Umständen unter Erhaltung der Textur und Struktur (Oolithe, Versteinerungen usw.).

Auch Natriumkarbonat oder Kaliumkarbonat können wohl zur Bildung von Magnesiumkarbonat Veranlassung geben, aber es ist, wie ich glaube, eine ähnliche Kettenreaktion wie beim Ammoniumchlorid nicht bekannt und nicht möglich.

Bezüglich der Bildung des Magnesits ist zu sagen: daß er auf verschiedene Art gebildet werden kann, ist nie bestritten worden, daß er aber auch bei fortgesetzter Kettenreaktion aus Dolomit entstehen kann, daß man also ebenso von einer Magnesitisierung des Dolomits wie von einer Dolomitisierung des Kalkes reden kann, ist durch Experimente wahrscheinlich gemacht²⁾.

Daß bei der Dolomitisierung die Inkohlungsprodukte von Tieren und Pflanzen eine Rolle spielen, dürfte sich auch daraus ergeben, daß viele Dolomite heute noch bituminös sind und bei vielen dolomitischen

¹⁾ Köhler, E., l. c. S. 281, Anm. 2, S. 265, letzt. Abs.

²⁾ Pulfrich, M., Über die Darstellung von Dolomit. Diss. Jena 1920.
Pulfrich, Adolf, G. u. Linck, G., Centralbl. 545, 1921.

Gesteinen (Kalken, Mergeln, Tonen) Anzeichen vorhanden sind, die auf früheren Bitumengehalt hinweisen.

Die letzte Frage ist die nach dem Ort der Dolomitisierung? Wie oben dargelegt wurde, läßt sich Magnesiumkarbonat aus Sulfat- oder Chloridlösung durch Ammonkarbonat nicht fällen, sondern bleibt in Lösung, da aber die Reaktion $\text{Mg-Karbonat} + \text{Ca-Karbonat} = \text{Dolomit}$ Zeit braucht, so muß das erstere Salz an dem Orte seiner Bildung zurückgehalten werden und darf nicht durch Strömung oder schnelle Diffusion verschwinden. Die Dolomitisierung setzt also mehr oder minder geschlossene Räume voraus, wie wir sie in Faulschlamm-Ab lagerungen, in Riffen vor der Diagenese, in Kalksteinen nach derselben haben. Marine Faulschlammte haben von vornherein einen Gehalt an Mg-Salzen und können so weithin **vor** der Diagenese¹⁾ dolomitisiert werden. Es kann sich der Prozeß aber auch **nach** der Diagenese unter Umständen noch fortsetzen, sofern Mg-Salzlösungen noch zugeführt werden. Kalksteine sind nach der Diagenese immer bis zu einem gewissen Grade porös und für die Diffusion von Mg-Salzen zugänglich. Erfolgt die Zuführung der Lösungen von Spalten aus, dann mag der Dolomit eine wolkenartige oder stockartige Verbreitung besitzen. Erfolgt sie aber allgemein durch das Grundwasser, so kann auch die Dolomitisierung über weite Strecken gleichmäßig erfolgen.

Es sei mir nun noch gestattet, auf ein natürliches Experiment hinzuweisen, das erst vor Kurzem durch Herrn Kollegen Deubel zu meiner Kenntnis gekommen ist. Bekannt ist, daß im thüringischen Zechstein, der ja neuerdings durch zahlreiche Bohrungen erschlossen worden ist, im Hauptanhydrit Salzgesteine mit Anhydrit, Steinsalz, Dolomit und Magnesit, im Hauptdolomit Gesteine mit Anhydritknollen vorkommen. Der Hauptdolomit besteht größtenteils aus den dolomitisierten anorganischen Resten von Tieren und Pflanzen, die das Erdöl lieferten, und ist zugleich das Ölspeichergestein. Die Bohrerkerne wären wohl einer eingehenden Bearbeitung wert. Leider bin ich dazu nicht mehr in der Lage. Aus den Bohrlöchern steigen stark gas haltige Laugen auf, die eine überraschende Zusammensetzung haben. Sie enthalten nämlich in Gramm-Litern: Kalziumchlorid 124—151, Chlornatrium 119—170, Magnesiumchlorid 7—49, Kaliumchlorid 24—35 und geringe Mengen schwelsauren Kalk und Bromnatrium. In einer der Laugen wurden 0,5 g-l Ammoniak (meist Chlorid) nachgewiesen. Bedarf es noch eines schlagenderen Beweises, daß die Meta-

¹⁾ Unter Diagenese versteht man wohl heute ziemlich allgemein die Verfestigung eines Gesteins ohne wesentliche stoffliche Änderung, andernfalls spricht man von Metasomatose, die auch vor der Diagnose stattfinden kann.

somatose der ursprünglich kalkigen Reste durch die Magnesiumchloridlauge aus den Abraumsalzlageren unter Bildung von Kalziumchlorid mit Hilfe von Ammonsalzen erfolgt ist und sich heute noch fortsetzt?

Es ist durchaus möglich, daß diese Zechsteindolomite schon prae-diagenetisch teilweise dolomitisiert waren, aber die Chlorkalziumlauge beweisen auch den noch heutigen Fortgang der Umwandlung, wie ebenso die von Herrn Deubel mir mitgeteilte Erscheinung, daß an den Flügeln der Sättel in einer gewissen Tiefe die Textur der Gesteine eine andere ist als in den obersten Teilen. Die letzteren zeigen nur Gasgehalt, während jene mit Lauge erfüllt sind. Nur wo Lauge ist, haben weitere Metasomatisierungen stattgefunden.

Wie oben mitgeteilt wurde, kommen hier auch Magnesite vor. Ob diese durch fortgesetzte Kettenreaktion bei der Dolomitisierung aus Dolomit entstanden sind, wie es nach den Experimenten von Pulfrich u. A.¹⁾ möglich ist, oder ob sie unter den hohen dort vorhandenen Drucken (bis 100 Atm.) den Experimenten Köhlers²⁾ entsprechend unmittelbar als Magnesit abgeschieden wurden, bleibe dahingestellt. Metasomatische Produkte sind es sicher.

Zusammenfassend stelle ich fest:

1. Im offenen Meere sind Dolomitbildungen nicht möglich, auch nie beobachtet worden.
2. Primärer Entstehung d. h. unmittelbarer Abscheidung aus Bikarbonatlösungen sind mit ziemlicher Sicherheit nur Gang-, Spalten-, Hohlraumausfüllungen, auch vielleicht in gewissem Grade die Torfdolomite in paralischen Ablagerungen in Gelform.
3. Alle übrigen Dolomitgesteine sind metasomatisch aus Kalken entstanden.
4. Es scheint zwei Arten von Metasomatose zu geben:
 - a) Metasomatose **vor** der Diagenese (Festwerdung),
 - b) Metasomatose **nach** der Diagenese.

Diese beiden Arten lassen sich höchstwahrscheinlich durch die Gefügeregelung unterscheiden³⁾.

5. Metasomatose **vor** der Diagenese findet wahrscheinlich in (litoral) kalkigen Faulschlammen, in Lagunen, Salzpflanzen und ähnlichem statt und ist vielleicht die verbreitetste Art.
6. Metasomatose **nach** der Diagenese in Kalksteinen jeglicher Art.

¹⁾ Pulfrich, M. u. A., l. c. S. 282, Anm. 2.

²⁾ Köhler, E., l. c. S. 281, Anm. 2.

³⁾ Bei der Untersuchung ist zu beachten, daß bei metamorphen Gesteinen eine Umformung des Gefüges stattfinden kann, daß aber bei Metasomatose **vor** der Diagenese Bewegungsfreiheit besteht.

Das Auftreten dolomitischer Kalksteine ist flächenhaft, wolkenförmig, riffartig, oolithisch je nach der Art der Zuführung der Mg-Lösungen und der primären texturellen Beschaffenheit.

7. Die Modifikation des umgewandelten kohlensauren Kalkes ist gleichgültig, nur werden metastabilere Phasen leichter und schneller dolomitisiert als stabilere. Der Weg geht durch die Lösung. Wenn Lösungsmittel vorhanden sind, sind Magnesit und Kalkspat (Aragonit, Vaterit) nicht nebeneinander beständig, wohl aber Dolomit und Magnesit oder Dolomit und Kalkspat (Aragonit, Vaterit). Die Mischbarkeit von Magnesiumkarbonat mit Kalzit ist sehr gering, mit Aragonit und Vaterit noch geringer, stark dagegen die der Gele (Adsorption). Größere Mengen von Magnesiumkarbonat im Kalkspat sind wohl immer durch im Kalkspat gesetzmäßig eingelagerte Dolomitkristalle zu erklären¹⁾.
8. Für die Dolomitisierung von Kalkablagerungen scheinen folgende Bedingungen zu bestehen:
 - a) Entweder Zufuhr von Magnesiumbikarbonatlösungen.
 - b) Oder Vorhandensein bzw. Zufuhr von anderen Magnesiumlösungen (MgCl_2 , MgSO_4).
 - c) Im Falle b. Geringer Überdruck von Kohlensäure und Anwesenheit geringer Mengen von Ammonsalzen [NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$], überhaupt Anwesenheit von Inkohlungsprodukten von Tier- und Pflanzenleichen.
9. Die Magnesitisierung der Kalke ist entweder ein unter Umständen bis zur Erschöpfung an Kalziumkarbonat fortgesetzter Vorgang der Dolomitisierung oder unter hohen Drucken ein direkter, wo das gebildete Magnesiumkarbonat unmittelbar in Magnesit übergeht.

Dies ist es, was ich über Dolomitbildung und Dolomitisierung heute sagen kann. Es ist Aufgabe eines jeden, der sich mit diesen Gesteinen beschäftigt, sich mit den oben dargestellten Tatsachen auseinanderzusetzen, sofern er nicht in der Lage ist, neue Experimente, neue Tatsachen oder wenigstens eine neue glaubliche und chemisch einwandfreie Theorie beizubringen.

Ich schätze die Arbeiten von Udluft²⁾ ebenso sehr als die von Reuling³⁾. Letzterer hat in vortrefflicher Weise den „Sitz der Do-

¹⁾ Linck, G., l. c. S. 280, Anm. 1.

²⁾ Udluft, H., Ein neuer Beitrag zum Dolomitproblem. Ztschr. d. d. geol. Ges. 83, 1932. — Derselbe, Die Genesis des flächenh. Verbr. Dolomite usw. Jahrb. der preuß. geol. Landesanstalt 1929, 50.

³⁾ Reuling, H.-Ta., l. c. S. 278, Anm. 1. Hier auch Angabe sonstiger Literatur.

lomitisierung“ im Riff von Funafuti festgestellt, für den „Vorgang der Dolomitisierung“ aber nichts Tatsächliches beigebracht. Ich kann mir unter „Gezeitendolomitisierung“ oder „subaerischer Dolomitisierung“ mit dem besten Willen nichts vorstellen. Wenn auf der Insel Nauen die Aufragungen aus Dolomit bestehen, so kann man ruhig annehmen, daß eben die rein kalkigen Teile durch Meer- und Regenwasser weggelöst worden sind. Wenn im Schlamme von Lagunen „dolomitische“ Schlamme vorkommen und in der Lagune Buada¹⁾ das Verhältnis $\text{MgCO}_3:\text{CaCO}_3 = 1:5$ ist, so ist dies einerseits mit den Experimenten durchaus verträglich, und andererseits wäre erst noch zu erweisen, daß der Magnesiumgehalt wirklich in Form von Dolomit zugegen ist. Dies gilt aber auch von den verschiedenen Stellen des Riffes von Funafuti.

Es wäre vermessen, zu behaupten, daß es nur **eine**, und zwar die oben dargestellte Möglichkeit, der Bildung von Dolomit gäbe, auch wenn man die faziellen Schwankungen und Variationen in Betracht zieht. Nur ist noch keine solche Möglichkeit gefunden oder auch nur einwandfrei theoretisch begründet worden. Niemand soll es mehr freuen als mich, wenn dies geschieht.

¹⁾ Reuling, l. c. S. 278, Anm. 1.

Jena, Februar 1937.

Zur Kenntnis des Montmorillonits.

Von Hermann Jung, Jena.

1. Untersuchungen am Montmorillonit (gelb) vom Dolmar.

Vor kurzem ist in dieser Zeitschrift (Bd. XI, Heft 1) über ein eigenartiges Vorkommen von Montmorillonit berichtet worden. Im Nephelinbasalt vom Dolmar tritt in Form scharf umgrenzter Einschlüsse eine Reihe von Tonmineralien auf, von denen bisher der rosa gefärbte Montmorillonit eingehender untersucht und beschrieben worden ist. Dieses rosa Mineral ist nur in dünnen Schnüren zu beobachten. Dagegen kommt das gelblich gefärbte Material in großer Menge vor; es macht neben einem braun gefärbten Material wohl die Hauptmasse des Einschlusses aus, der in der erwähnten Mitteilung abgebildet wurde.

Von Herrn Staatsförster Bischoff in Christes erfuhr ich, daß der betreffende Einschuß im Frühjahr 1934 freigelegt worden ist. Seit Oktober 1936 ist diese Stelle unter Naturschutz gestellt. Ein etwas kleinerer Einschuß im Basalt war bereits im Herbst 1933 sichtbar geworden; diese Stelle hat eine Größe von $2,5 \times 2$ m. Bemerkenswert ist, daß hier ebenfalls eine Schichtung vorhanden ist, die aber vertikal verläuft. Ein dritter Einschuß hat eine sichtbare Fläche von nur 1 qm. Man hofft, durch den Abbau noch mehr Stellen freizulegen.

Äußere Beschaffenheit. Das nachstehend beschriebene Mineral besitzt vorwiegend eine hellgelbe Farbe. Schneidet man mit dem Messer ein Stück aus den Schichten heraus, so sieht man, daß auch gelbgrüne, graue und fast weiße Streifen vorhanden sind. Trocknet das Material aus, so sind die Farbunterschiede nicht mehr so gut zu erkennen. Die verschieden gefärbten Stellen sind jedoch durch dünne, unregelmäßig verlaufende Schnüre von Eisen- und Manganhydroxyden scharf voneinander abgegrenzt; dadurch wird die Gewinnung von einheitlich gefärbtem Material sehr erleichtert. Im bergfeuchten Zustande lassen sich die Proben wie Speck schneiden; beim Liegen an der Luft tritt eine merkliche Erhärtung ein, jedoch lassen sie sich auch dann noch bequem mit dem Nagel ritzen.

Spezifisches Gewicht. Bei Anwendung von Thouletscher Lösung ergab sich der Wert 2,172 für 18°. Wie bereits in der ersten

Mitteilung über den Dolmar berichtet wurde, machen sich hierbei Austauschreaktionen bemerkbar, so daß der erhaltene Wert zu hoch ist. Deshalb muß mit Azetylentetrabromid gearbeitet werden. Der so erhaltene Wert ist $2,03 \pm 0,05$; er liegt gegenüber dem von rosa Montmorillonit ein wenig höher, da ein beträchtlicher Teil der Tonerde durch Eisenoxyd ersetzt ist. Nach längerem Liegen im Azetylentetrabromid nehmen die Probestückchen eine zunehmende Braunfärbung an, was durch die Adsorption von Brom bedingt ist. Daß das spezifische Gewicht wesentlich niedriger als bei Kaolin (2,6) ist, muß bei der mechanischen Analyse Montmorillonit-haltiger Böden und Sedimente berücksichtigt werden.

Mikroskopische Untersuchung. Selbst die kleinsten Teilchen erwiesen sich unter dem Mikroskop als Aggregate von Leisten und Fasern. Deshalb war nun die Bestimmung der Lichtbrechung nach der Einbettungsmethode möglich. Es wurde zu diesem Zweck zunächst lufttrockenes Material mit einem Wassergehalt von 23,55 % verwendet. Die Lichtbrechung liegt zwischen 1,546 und 1,553. Dieser Wert ist erheblich höher als beim rosa Montmorillonit vom Dolmar (1,48). Man ist zunächst geneigt, für die Erhöhung der Lichtbrechung den beträchtlichen Eisengehalt des gelben Montmorillonits verantwortlich zu machen. Nun steigt die Lichtbrechung beim Entwässern bei 110° gewöhnlich erheblich an. Auffallenderweise ist dies hier beim gelben Montmorillonit nicht der Fall; auch nach längerem Erhitzen bei dieser Temperatur ist nur ein sehr geringes Ansteigen zu beobachten. Im Mittel ergab sich $1,553 < n < 1,558$. Bei manchen Teilchen liegt n ein wenig höher als 1,553, bei anderen etwas niedriger. Diese Unterschiede können auf kleinen Schwankungen im Chemismus beruhen; sie können aber auch dadurch bedingt sein, daß einzelne Teilchen wieder etwas Wasser aus der Luft aufgenommen haben.

Röntgenographisches Verhalten. In Tabelle 1 (S. 289) sind die Auswertungen der Debye-Scherrer-Diagramme¹⁾ zusammengestellt. Man erkennt, daß das Entwässerungsprodukt seine ursprüngliche Struktur nicht wesentlich geändert hat. Allerdings sind die Linien schärfer und zahlreicher als beim unentwässerten Montmorillonit. Die typische Änderung der Basisinterferenz fehlt auch hier nicht (15,22 bzw. 10,04 Å).

Gegenüber den Diagrammen vom Montmorillonit von Unterupsroth (nach Nagelschmidt) und dem rosa Montmorillonit vom Dolmar sind bei einzelnen Linien erhebliche Unterschiede vorhanden. Zunächst fällt eine sehr breite Linie auf, deren Außenkanten von 7,82 bis 7,19 Å reichen. Auch bei 4,84 Å liegt eine sehr breite

¹⁾ Herrn Dr. F. Michels sei für die Herstellung der Filme bestens gedankt.

Tabelle 1.

Nr.	I.		II.		III.	
	Å	Intensität	Å	Intensität	Å	Intensität
1	—	—	15,22	st.	—	—
2	—	—	—	—	10,04	m.
3	—	—	7,50 ¹⁾	d.	—	—
4	—	—	4,84	d.	—	—
5	4,25	m.	4,31	m.	4,43	m.
6	—	—	3,73	s.	—	—
7	3,21	m.	3,26	m.	3,20	m.
8	—	—	—	—	2,81	s.
9	2,53	m.	2,54	m.	2,58	m.
10	—	—	—	—	2,51	s.
11	—	—	2,13	s.?	2,14	s.?
12	—	—	—	—	1,90	s.
13	1,78	s.	1,78	s.	1,79	s.
14	1,65	s.	1,65	s.	1,70	s.
15	—	—	—	—	1,67	s.
16	—	—	—	—	1,57	s.
17	1,49	st.	1,49	st.	1,50	st.
18	1,43	s.	1,42	s.	1,44	s.
19	—	—	1,34	s.?	1,35	s.?
20	1,28	m.	1,28	m.	1,31	m.
21	—	—	—	—	1,28	m.
22	1,24	s.	1,25	s.	1,25	s.

I. Gelber Montmorillonit (Dolmar); II. desgleichen; III. desgleichen, bei 550° erhitzt.

Linie, welche dem Montmorillonit gewöhnlich fehlt. Beim Erhitzen auf 550° verschwinden diese beiden Linien ebenso wie die schwache Interferenz bei 3,73 Å. Die Linien 7,5 und 3,73 Å lassen sich dem Metahalloysit zuordnen; für diese Zuordnung spricht auch, daß sie bei 550° verschwinden²⁾. Schwierig ist die Einordnung der Linie 4,84 Å. Man kann sie als Mittelwert von 5,05 st. beim Unterrupsrother Material und von 4,45 stst. beim Metahalloysit auffassen. Die Linien 4,25 (I) bzw. 4,31 (II) dürften den Linien 4,45 und 4,26 von Unterrupsroth entsprechen. Nicht eindeutig läßt sich eine Zuordnung der Linien Nr. 7 der Tabelle vornehmen. Ob sie der Linie 3,03 stst. bei Nagelschmidt [4] entsprechen, erscheint mir sehr zweifelhaft³⁾.

¹⁾ Mittelwert einer breiten Linie, deren Grenzwerte zwischen 7,82 und 7,19 Å liegen.

²⁾ Mit dem Chemismus ist diese Zuordnung allerdings nicht recht in Einklang zu bringen, da 15—20% Metahalloysit vorhanden sein müßten und diese dann den Wert für SiO₂ herabgesetzt hätten.

³⁾ Bei den Montmorilloniten, von denen sowohl Röntgendiagramme als auch chemische Analysen vorliegen, habe ich feststellen können, daß folgende

Über die Linie 3,03 st. haben sich kürzlich R. Kühn und K. Lamcke [3] geäußert. Nach ihren Angaben tritt diese Linie am Montmorillonit von Unterrupsroth überhaupt nicht auf. Sie glauben daher, daß Nagelschmidt verunreinigtes Material benutzt hat und daß diese Linie zum Kalkspatrhomboeder {20 $\bar{2}2$ } gehört. Ich möchte mich dieser Ansicht nicht anschließen, da das von Nagelschmidt untersuchte Material äußerst rein und kein CaCO₃ nachzuweisen war.

Beachtenswert ist, daß Kühn und Lamcke bei Unterrupsroth eine mittlere Linie bei 4,28 Å finden; bei zwei Walkerden in der Nähe von Kiel finden sie dafür die Werte 4,20 bzw. 4,15 Å. Sie befinden sich damit in Übereinstimmung mit meinen Untersuchungsergebnissen. Ferner geben sie bei den Walkerden die Werte 3,18 m. bzw. 3,16 st. an, welche meiner Linie Nr. 7 entsprechen; auch sie können diese Linie nicht dem Montmorillonit zuordnen. In den betreffenden Walkerden soll außer Montmorillonit noch β -Cristobalit und β -Quarz auftreten; alle im Diagramm vorhandenen Linien sollen sich restlos auf diese drei Mineralien verteilen lassen. Hinsichtlich des Vorkommens am Dolmar läßt sich noch kein abschließendes Urteil fällen. Leider liegen von den holsteinischen Walkerden keine chemischen Analysen vor, sonst würde sich ein Vergleich leichter durchführen lassen. Voll und ganz unterstreichen möchte ich die Bemerkung von Kühn und Lamcke, daß gerade beim Montmorillonit allerhand Schwankungen im Röntgendiagramm auftreten, deren Reichweite auf Grund der bisherigen Untersuchungen nicht zu übersehen ist. Ich halte es daher für unbedingt notwendig, daß neben den röntgenographischen Untersuchungen auch chemische durchgeführt werden, damit man sich allmählich ein Bild davon machen kann, in welcher Weise das Röntgenbild durch den wechselnden Chemismus beeinflusst wird.

Chemische Untersuchungen. Die quantitative chemische Analyse des gelben Montmorillonits vom Dolmar hat folgende Werte ergeben:

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO
48,49	0,73	13,37	0,02	5,56	0,16
MgO	CaO	H ₂ O ⁺	H ₂ O [—]	P ₂ O ₅	Sa.
5,89	2,65	7,41	16,14	0,14	100,49 %.

Barium und Vanadium ließen sich nicht nachweisen. In einer Probe von 2 g ließ sich Mangan an der Rosafärbung deutlich erkennen, bei einer Probe von 0,2 g gelang der Nachweis nicht mehr.

Beziehung gilt: Ist viel Al vorhanden und wenig Mg, dann ist die Linie 3,03 Å vorhanden; im umgekehrten Falle fehlt diese Linie oder ist nur schwach angedeutet. Die Grenze mag bei etwa 2% MgO liegen. Demgemäß zeigt auch das synthetische Material mit 15% MgO diese Linie nicht. Vgl. W. Noll [5].

Das molekulare Verhältnis von $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ ist 5:1. Hierbei ist das Fe_2O_3 mitberechnet¹⁾. Das gleiche Verhältnis war auch beim rosa Montmorillonit vom Dolmar gefunden worden; auch der Gehalt an CaO und MgO ist in beiden Fällen fast der gleiche. Daher ist es um so erstaunlicher, daß die Röntgendiagramme die bereits erläuterten Unterschiede zeigen. Im allgemeinen hat sich bisher auch bei erheblichen Schwankungen im Verhältnis $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ das Röntgendiagramm als sehr unempfindlich erwiesen.

Hinsichtlich des Wassergehalts seien noch einige Angaben hinzugefügt. Eine Probe zeigte nach einer einstündigen Entwässerung bei 110° einen Verlust von 14,2 %. Daraufhin wurde der Tiegel mit Deckel an der Luft stehen gelassen; nach 15 Stunden betrug der Verlust nur noch 3,86 %, rund 75 % des verlorengegangenen Wassers waren also wieder in der kurzen Zeit aufgenommen worden. Bei 110° erleidet das Material noch keine Farbänderung, bei 550° wird es nach kurzer Zeit hellbraun. Der Farbton vertieft sich dann beim Erhitzen über dem Bunsenbrenner.

Versuch über Basenaustausch: Nach den bisherigen Erfahrungen wird das Ca im Montmorillonit leicht gegen andere Kationen ausgetauscht, während das Mg sich überhaupt nicht oder nur in verschwindend geringem Maße verdrängen läßt. Die betreffenden Ionen sind also verschieden stark im Gitter gebunden.

Es wurde eine Probe vom gelben Montmorillonit in der Reibschale fein zerreiben. Davon wurden 5 g auf ein quantitatives Filter (Durchmesser 11 cm) in einem Glastrichter gebracht und mit 1 l n-Ammonnitratlösung ausgewaschen. Es wurde immer erst dann wieder Flüssigkeit aufgegossen, wenn das Filter vollkommen ausgelaufen war. Das Filtrat wurde eingedampft, das Ammonsalz vorsichtig verjagt, der Rückstand in sehr verdünnter Salzsäure aufgenommen und das Ca quantitativ bestimmt. Es ergab sich, daß der Montmorillonit 0,8 % Ca verloren hatte. Da im Mineral 1,83 % Ca vorhanden sind, ist also noch nicht die Hälfte in Lösung gegangen. Man könnte einwenden, daß nicht genügend Flüssigkeit verwendet worden ist. Nach zahlreichen Versuchen, die im hiesigen Landwirtschaftlich-Chemischen Institut von Herrn Dr. P. Schachtschabel durchgeführt worden sind, hat sich herausgestellt, daß im zweiten Liter immer nur ganz unbedeutende Mengen austauschbarer Kationen auftreten. Auch auf Magnesium wurde das Filtrat geprüft, es waren nur unbedeutende Spuren vorhanden.

¹⁾ In Übereinstimmung mit J. de Lapparant (C. R. 201, 527—529, 1935), der genaue Analysen von Montmorilloniten verschiedener Fundorte veröffentlicht hat. Die mittlere Zusammensetzung soll sein: $5\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, (\text{Mg}, \text{Ca})\text{O}, 5-8\text{H}_2\text{O}$. Ein geringerer Kieselsäuregehalt soll durch Beimengung von Kaolin bedingt sein.

Der NH_4 -Montmorillonit zeigte die gleiche Farbe wie das Ausgangsmaterial. Versetzt man eine Probe mit einer Lösung von KOH , so entweicht Ammoniak. Ob durch den Kationenumtausch eine Änderung der optischen Eigenschaften eintritt, konnte nicht nachgewiesen werden. Eingehende Versuche über Kationenaustausch bei einem Bleichton (der im wesentlichen aus Montmorillonit besteht) sind von F. Alten und B. Kurmies [1] angestellt worden. Leider ist die chemische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials nicht angegeben worden, so daß Vergleiche mit unserem Material nicht durchführbar sind.

2. Weifse, harte Einschlüsse im gelben Montmorillonit.

Bei der Probeentnahme am Dolmar konnte man beobachten, daß im gelben Montmorillonit ab und zu dünne Schnüre von fast weißer Farbe und bedeutender Härte auftreten. Da sich mit geeigneten Stückchen Glas ritzen ließ, lag die Vermutung nahe, daß es sich um Quarz handelt. In der Tat besteht die Hauptmasse unter dem Mikroskop aus kleinen, unregelmäßig begrenzten und klar durchsichtigen Körnchen, deren optische Eigenschaften denen des Quarzes entsprechen. Daneben erkennt man Teilchen, die stark getrübt erscheinen, die teilweise auch nicht einheitlich aufgebaut sind. Es wurde nun von dem weißen, harten Material eine Röntgenaufnahme hergestellt, die etwa 40 scharfe Linien lieferte; diese ließen sich alle mit den Linien des trigonalen Quarzes vergleichen. Die chemische Untersuchung ergab jedoch nur 93,48% SiO_2 . Ferner wurden bestimmt: H_2O^+ 1,12% und H_2O^- 1,23%. Da die Summe dieser Werte nur rund 96% ausmacht, wurde angenommen, daß neben dem Quarz noch Montmorillonit vorhanden ist. Nimmt man hier die chemische Zusammensetzung des gelben Montmorillonits an, so würde die Analyse des weißen Materials folgendermaßen lauten:

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	
93,48	0,11	2,86		0,02	
MgO	CaO	H_2O^+	H_2O^-	P_2O_5	Sa.
0,89	0,40	1,12	1,23	0,02	100,13

Daraus ergibt sich weiter:

85% Quarz und 15% Montmorillonit.

Daß sich diese beachtliche Beimengung im Quarz nicht im Röntgendiagramm kenntlich macht, liegt daran, daß der Quarz ein weit besseres Diagramm liefert und daß mehrere der Montmorillonitlinien mit denen des Quarzes zusammenfallen oder so eng beieinander liegen, daß sie nicht zu trennen sind. Nur eine schwache Linie mit

4,478 Å würde ausschließlich dem Montmorillonit zuzuordnen sein. Von A. Jacob und Mitarbeitern [2] wird allerdings angegeben, daß 10% Montmorillonit in Tonböden noch einwandfrei nachzuweisen seien. Bei der röntgenographischen Untersuchung von Mischungen von Montmorillonit und Kaolin hat W. Noll [5] jedoch feststellen müssen, daß sich 10% Montmorillonit nicht mehr nachweisen lassen. 20% Montmorillonit ließen sich nur durch eine deutliche Verstärkung der Kaolininterferenz 2,49 Å erkennen, und erst bei 40% Montmorillonit traten zwei kennzeichnende Interferenzen des Montmorillonit auf. Mein Befund ist daher mit den Angaben Nolls in besserer Übereinstimmung.

In einer weiteren Mitteilung soll nun noch über die anders gefärbten Mineralien vom Dolmar berichtet werden. Vermutlich lassen sich dann auch nähere Angaben über die Entstehung machen.

Literaturverzeichnis.

1. F. Alten und B. Kurmies, Beihefte zu den Zeitschriften des V. d. Ch. usw., Nr. 21, Verlag Chemie, 1935. — 2. A. Jacob, U. Hofmann, H. Looffmann und E. Mägdefrau, ebenda, S. 15. — 3. R. Kühn und K. Lamcke, Beihefte zur Ztschr. f. Geschiebeforschung u. Flachlandsgeologie 1936, Bd. 12. — 4. G. Nagelschmidt, Ztschr. Kristallogr. 87 A, 1934. — 5. W. Noll, Chemie d. Erde 10, 135, 1936.

Jena, Mineralogisches Institut der Friedrich-Schiller-Universität,
im Februar 1937.

Über das Vorkommen von Montmorillonit in einigen Zersetzungsprodukten von Basalten des westlichen Vogelsberges.

Von W. Noll, Hannover.

Mit 1 Abbildung im Text.

Der Mineralinhalt vieler siallitischer¹⁾ Gesteinsumbildungsprodukte — sei es, daß sie unter dem Einfluß der Verwitterung entstanden, sei es, daß sie hydrothormaler Entstehung sind — ist noch recht wenig bekannt. Ähnliches gilt auch für zahlreiche Lagerstätten allitischer¹⁾ Natur. Unter ihnen verdienen zugleich vom genetischen Standpunkt aus gesehen solche Lagerstätten besonderes Interesse, wo sich der Zersatz im primären Verband mit dem Muttergestein befindet. Von einem Einblick in die mineralische Natur solchen auf primärer Lagerstätte befindlichen siallitischen oder allitischen Zersatzes ist vielleicht — im Zusammenhang mit der chemischen Bearbeitung — Einblick in die Bedingungen der Gesteinsumbildung und der Mineralneubildung zu erhoffen, für deren Erkenntnis, von anderer Seite ausgehend, auch auf synthetischem Wege Beiträge erbracht worden waren²⁾.

Das Gebiet des westlichen Vogelsberges ist besonders reich an vielartigen siallitischen und allitischen Veränderungsprodukten basaltischer Gesteine. Hervorgegangen aus einer meist siallitischen Umbildung sind gelartige Kluftfüllungen, die sich in mehr oder weniger großer Menge fast überall finden lassen („Bole“ der Literatur); weiter z. B. Walkerden, die besonders im Gebiet des Westerwaldes verbreitet sind; ein im Liegenden der Roterde-Allitlagerstätten befindlicher Zersatz wahrscheinlich obermiozänen Alters. Produkte der allitischen Umbildung sind die bekannten Laterite des Tertiärs. Die Vielheit der Produkte hat hier die Frage, warum die Umbildung bald in der einen,

¹⁾ Als „Siallite“ werden mit Harrassowitz die wasserhaltigen Tonerdesilikatminerale, als „Allite“ die Aluminiumoxydhydrate (Hydrargillit, Böhmit, Diaspor) bezeichnet (Harrassowitz, Laterit. Fortschr. Geol. Paläont. 4, H. 14, 1926, im folgenden als Laterit zitiert).

²⁾ W. N., Mineralog. Petr. Mitt. (Z. Krist. B) 48, 210, 1936.

bald in der anderen Weise erfolgt ist, immer besonders brennend erscheinen lassen. Diese Frage ist aber eigentlich nicht endgültig spruchreif, ehe nicht die Produkte hinsichtlich ihres Mineralinhaltes näher, als es bis heute der Fall ist, bekannt sind.

Das Problem der Lateritbildung hat Harrassowitz¹⁾ in einer ausführlichen Monographie vorwiegend von geologischen und chemischen Gesichtspunkten aus behandelt. Er stellte der Frage der Allitbildung als geschlossenen Komplex das Problem der Siallitbildung gegenüber. Bei diesem läßt sich heute bereits eine weitergehende Analyse vornehmen, nachdem namentlich in den letzten Jahren die wichtigsten Siallitminerale besser definierbar geworden sind.

Einige erste Ergebnisse von mineralanalytischen Untersuchungen an solchen siallitischen Basaltzersetzungsprodukten seien im folgenden mitgeteilt. Sie beziehen sich besonders auf den Mineralinhalt der sog. „bolartigen“ Kluftfüllungen der Basalte. Aus äußeren Gründen mußte die an sich ausführlicher geplante Bearbeitung frühzeitig abgeschlossen werden. Doch dürften schon die bisherigen Beobachtungen einiges Interessante bieten.

Fast überall findet man auf den Klüften der meist kugelig abgesonderten Basalte des westlichen Vogelsberges zwischen den Basaltkugeln gelartige Massen, die ganz offensichtlich aus der Zersetzung der Basalte hervorgegangen sind. Mitunter trifft man sie auch in Taschen in Basalt oder Basalttuff an, in um so größerer Menge, je stärker das Gestein zersetzt ist, oder auch als Mandelfüllung in blasigen Basalten (z. B. am Hohestein bei Garbenteich). Es sind verschiedenfarbige, weiße, hell- bis dunkelbraune, schokoladenfarbene bis beinahe schwarze, auch rote Massen von in trockenem Zustande etwa opalartigem Aussehen. Sie erscheinen dem bloßen Auge dicht, haben in trockenem Zustand muscheliger-scherbigen Bruch, zeigen scharfe Kanten und matten wachsartigen Glanz. Meist findet man sie in angetrocknetem Zustande auf den Klüften. Bei besonders starker Austrocknung, wenn die Masse lange Zeit an der Luft und der Sonne exponiert lag, reißt sie wie ein trocknendes Gel und wird hart und krümelig. Andererseits wurden auch ganz frische, feuchte und schleimige Gele gefunden. Traubige Oberfläche, auch stalaktitische Ausbildung wurde beobachtet.

Meist sind diese Produkte wohl aus der Zersetzung des unmittelbar benachbarten Gesteines hervorgegangen, seltener scheint ihr Material auf den Klüften transportiert worden zu sein. Die Entstehung der gelartigen Zersetzungsprodukte liegt z. T. wohl schon weiter zurück, z. T. vollzieht sie sich aber auch noch heute. Dafür spricht jedenfalls das Vorkommen ganz frischer schleimiger Produkte,

¹⁾ Harrassowitz, Laterit, 1926.

wie sie beim Abbau des Basaltes an der Hohen Warte bei Gießen angetroffen werden konnten. Sie bilden sich allem Anschein nach unter dem Einfluß deszendenter Lösungen in besonderem Maße in der Nähe der Erdoberfläche. Denn je stärker der kugelig verwitternde Basalt nach der Oberfläche hin zerfällt und je kleiner die Basaltkugeln durch die Verwitterung werden, um so mehr nimmt die Menge der gelartigen Produkte zu.

Es ist schwer oder unmöglich, diesen Produkten von Gelcharakter mit chemischen und optischen Methoden allein beizukommen. Deswegen haben sie wohl früher auch relativ wenig Bearbeitung gefunden. Aus neuerer Zeit ist mir nur eine Arbeit von W. Flörke¹⁾ bekannt geworden, die sich mit diesen Produkten befaßt. Herr Flörke stellte mir freundlicherweise sein nach chemischen und optischen Gesichtspunkten bereits bearbeitetes Material zur Verfügung. Ein großer Teil des Untersuchungsmaterials wurde vom Verf. selbst im Frühjahr 1936 gesammelt.

Ich habe die Produkte im wesentlichen röntgenographisch untersucht und mußte dabei feststellen, daß sie zum weitaus größten Teil die Röntgeninterferenzen des Montmorillonites aufwiesen. In der folgenden Tabelle 1 sind die untersuchten Proben zusammengestellt und die kristallisierten Komponenten, die im Röntgendiagramm erkennbar waren, angegeben.

Bei der Beurteilung der Ergebnisse ist freilich folgendes zu berücksichtigen. Wenn auch das Röntgendiagramm in den meisten Fällen Montmorillonit anzeigt, so ist damit keineswegs gesagt, daß die untersuchte Probe allein aus Montmorillonit bestünde und homogen sei. Selbstverständlich können in der Probe noch amorphe Substanzen oder geringe Anteile kristallisierter Komponenten vorhanden sein, die im Röntgendiagramm nicht mehr durchkommen. Wie unempfindlich das Röntgendiagramm gegen solche geringen Beimengungen sein kann, zeigt z. B. die Angabe, daß schon 10% Montmorillonit neben einem Gemisch von Kaolin mit amorpher Kieselsäure nicht mehr mit Sicherheit nachzuweisen sind²⁾ — wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß in diesem Fall wegen der Koinzidenz zahlreicher Interferenzen die Verhältnisse ganz besonders ungünstig liegen. Die Angabe in der Spalte „Röntgendiagramm“ kann sich jedenfalls nur auf die herrschende kristallisierte Komponente beziehen.

¹⁾ W. Flörke, Über einige bolartige Zersetzungsprodukte der Vogelsbergbasalte. — Notizblatt des Vereins für Erdkunde und der Hessischen Geologischen Landesanstalt zu Darmstadt 1924, S. 147.

²⁾ W. N., Synthese von Montmorilloniten, Chemie der Erde 10, 135, 1936.

Tabelle 1.

Übersicht über die untersuchten „bolartigen“ Zersetzungsprodukte.

Stichwort	Fundort (Sammler)	Vor- kommen	Beschaffen- heit	Röntgen- diagramm
Saasen 5	Steinbruch bei Bahn- hof Saasen (Verf.)	Kluft	weiß, verhärtet	Montmorillonit
Saasen 2	Steinbruch bei Bahn- hof Saasen (Verf.)	Kluft	hellbraun, frisch mit dem Mes- ser schneidbar	Montmorillonit
Saasen 1	Steinbruch bei Bahn- hof Saasen (Verf.)	Kluft	dunkelbraun, verhärtet	Montmorillonit
Saasen Fl 2 . . .	Steinbruch Bahnhof Saasen (Flörke)	In konkre- tionären Bildungen	weiß	Montmorillonit
Hohe Warte 1 . .	Ratssteinbruch an der Hohen Warte bei Gießen (Verf.)	Kluft	hellbraun, opal- artig	Montmorillonit
Hohe Warte 7 . .	Ratssteinbruch an der Hohen Warte bei Gießen (Verf.)	Kluft	gelblich-weiß bröckelig	?
Hohe Warte Fl 6	Ratssteinbruch an der Hohen Warte bei Gießen (Flörke)	Tasche in Basalt	schwarz, kol- loidal	?
Hohe Warte 3 . .	Ratssteinbruch an der Hohen Warte bei Gießen (Verf.)	Kluft	dunkelbraun opalartig	Montmorillonit
Hohe Warte Fl 1	Ratssteinbruch an der Hohen Warte bei Gießen (Flörke)	Kluft	weiß, „Horn- stein-“artig	Quarz
Langsdorf 1 . . .	Steinbruch am Bahn- hof Langsdorf (Verf.)	Kluft	braun, bröckelig	Montmorillonit
Langsdorf 5 . . .	Steinbruch am Bahn- hof Langsdorf (Verf.)	Kluft	weiß, bröckelig	Montmorillonit
Stengler 2	Stenglerscher Bruch bei Lich (Verf.)	Kluft	ziegelrot, trok- ken, bröckelig	Montmorillonit
Stengler 10a	Stenglerscher Bruch bei Lich (Verf.)	Tasche in zers. Ba- salt	braun, opal- artig	Montmorillonit
Stengler Fl 7	Stenglerscher Bruch bei Lich (Flörke)	Kluft	ziegelrot	Montmorillonit
Beuern Fl 3 . . .	Brüche bei Beuern (Flörke)	Kluft	weiß	Montmorillonit
Rinderbügen Fl 4	Braunkohlengrube Rinderbügen bei Bü- dingen (Flörke)	?	matt fleischrot	Montmorillonit
Homburg Fl 5 . .	Bahnhof Neuhaus Homburg a. d. Ohm (Flörke)	Kluft	schokolade- braun	Montmorillonit

(Fortsetzung nächste Seite)

Fortsetzung von Tabelle 1.

Stichwort	Fundort (Sammler)	Vor- kommen	Beschaffen- heit	Röntgen- diagramm
Steinbach Fl 9 .	Bauxitlagerstätte bei Steinbach (Flörke)	aus bauxi- tisch zer- setztem Trapp	weiß bis matt fleischrot	Hydrargillit
Hohestein II, 7 .	Hohestein bei Garben- teich (Verf.)	Mandelfül- lung in blasigem Basalt	weiß	Montmorillonit
Hohestein II, 6 .	Hohestein bei Garben- teich (Verf.)	Mandelfül- lung in blasigem Basalt	braun	Montmorillonit
Hohestein II, 4 .	Hohestein bei Garben- teich (Verf.)	Mandelfül- lung in blasigem Basalt	braun	Montmorillonit

Diagramme, die ich vorläufig noch nicht deuten konnte, gaben die Präparate Hohe Warte 7 und Hohe Warte Fl 6. Sie sind untereinander verschieden. Fl 6 zeigt nur wenige schwache Linien, die zwei verschiedenen Komponenten, einer gröber- und einer feinkristallinen anzugehören scheinen. Ein reines Quarzdiagramm zeigte die Probe Fl 1, ein reines Hydrargillitdiagramm die Probe Steinbach Fl 9.

Es ist ein Charakteristikum des Montmorillonites bzw. der Gruppe der Montmorillonitminerale (einschließlich des Beidellites), daß das Schichtengitter sich in Richtung senkrecht zu den Schichtebenen bei Wassereintritt weitet bzw. bei Wasseraustritt zusammenzieht, indem die einzelnen Schichtpakete sich voneinander entfernen oder sich nähern. Wenn nun die Linien in den Diagrammen der meisten „Bolproben“, die als Montmorillonitinterferenzen gedeutet wurden, tatsächlich von Montmorillonit herrühren, so muß dieser Montmorillonit auch dies „innerkristalline“ Quellvermögen erkennen lassen. Es gibt sich dies leicht im Röntgenbild kund, indem sich der Glanzwinkel der Basisinterferenz mit Zunahme des Wassergehaltes verkleinert und mit Abnahme des Wassergehaltes vergrößert.

Auf eine solche Abhängigkeit der Lage der Basisinterferenz vom Wassergehalt wurden verschiedene der „Bolproben“ geprüft. Die Ergebnisse sind in der kleinen Tabelle 2 zusammengestellt. Angegeben sind die Schichtebenenabstände in Richtung $[001]$ nach Trocknung bei 110° , für die lufttrockenen Präparate und für die durchfeuchteten

Proben. Die Daten sind ganz ähnlich denen für natürlichen Montmorillonit von Montmorillon.

Tabelle 2.

„Innerkristalline Quellung“ der Montmorillonite
in einigen Bolproben.

Stichwort	d [oor]		
	nach Trocknung bei 110° A	bei lufttrockenen Präparaten A	nach Durch- feuchtung A
Saasen Fl 2 . . .	11,46	14,28	18,77
Beuern Fl 3 . . .	11,77	14,46	18,77
Rinderbügen Fl 4	11,60	14,28	18,77
Langsdorf 1 . . .	? diff.	14,46	19,18
Langsdorf 5 . . .	11,77	14,46	19,18
Montmorillonit v. Montmorillon U. Hofmann ¹⁾ .	11,00	15,2	19,6

Es ist auffällig, daß die Basisinterferenz bei den verschiedenen Proben recht verschiedene Intensität aufweist. In manchen sehr eisenreichen Proben, in denen die Montmorillonitinterferenzen sowieso nur sehr schwach durchkommen, ist die Basisinterferenz überhaupt nicht mehr mit Sicherheit festzustellen, so z. B. in den Diagrammen der Proben Saasen 1, Hohe Warte 1, Stengler Fl 7 und Hohe Warte 3. In anderen, ebenfalls eisenhaltigen, ist sie hingegen sehr deutlich, wie Langsdorf 1, Stengler 2, Homberg Fl 5 und Hohestein II, 6. Mit sehr starker Intensität erscheint sie in einigen weißen Bolen, wie den Proben Saasen Fl 2, Langsdorf 5, Beuern Fl 3, Hohestein II, 7 und II, 4. Ähnliche Beobachtungen bezüglich der wechselnden Intensität der Basisinterferenz waren auch schon bei anderer Gelegenheit an synthetischen Montmorilloniten gemacht worden²⁾ — der Grund dafür ist bis jetzt nicht einzusehen. Es mögen vielleicht die verschiedene Basenbelegung der verschiedenen Montmorillonite, vielleicht auch Unvollkommenheiten im Kristallbau verantwortlich zu machen sein.

Von vornherein ist es keineswegs sehr wahrscheinlich, daß die Proben, in denen Montmorillonit nachgewiesen wurde, nun wirklich einheitlich aus Montmorillonit bestehen. Schon das mikroskopische Bild spricht dagegen.

¹⁾ Nach den Daten in Z. Krist. A, 86, 346, 1933.

²⁾ W. N., Chemie der Erde 10, 144, 1936.

Man beobachtet unter dem Mikroskop unregelmäßig begrenzte Körnchen von je nach dem Eisengehalt weißer bis dunkelbrauner Färbung. Die dunkelbraunen Körnchen erscheinen in sich ebenso homogen wie die weißen, etwa so einheitlich wie auch gemeinsam gefällte Gele von Eisenhydroxyd und Kieselsäure. Wie weit diese Körnchen aber in Wahrheit homogen sind, läßt sich nicht entscheiden. Sie sind teils optisch isotrop, teils doppelbrechend. Die Doppelbrechung ist sicherlich z. T. eine Eigendoppelbrechung, kleine Körnchen mit einheitlicher Auslöschung sind öfter zu finden. Meist ist aber die Doppelbrechung als Spannungsdoppelbrechung zu deuten. Sie erstreckt sich gewöhnlich nur auf die angetrockneten Randpartien der Körnchen oder aber ist irgendwie unregelmäßig über das Körnchen verteilt.

Bei der Bestimmung der Lichtbrechung zeigt sich, daß durchaus nicht alle Körnchen in einem Präparat gleiche Lichtbrechung haben. Die Präparate wurden, vergleichbarer Bedingungen halber, bei 110° getrocknet und in Mischungen von Anisöl, Nelkenöl bzw. Zedernholzöl eingebettet¹⁾. Die mittlere Lichtbrechung des Montmorillonites von Montmorillon wurde in einer Probe zu $1,541 \pm 0,003$ gefunden. Ähnliche oder gleiche Werte ergaben sich für den Hauptanteil der weißen zur Verfügung stehenden Bolproben. Daneben waren jedoch stets in mehr oder weniger großer Menge auch Teilchen wesentlich anderer Lichtbrechung vorhanden.

Einige Beobachtungen:

Langsdorf 5 enthält zahlreiche Teilchen mit einer Lichtbrechung dicht bei der des Montmorillonites, doch überwiegen sie an Zahl kaum gegenüber solchen niedrigerer Lichtbrechung. Die Teilchen niedrigerer Lichtbrechung haben n kleiner als 1,51.

Hohestein II, 6. Die meisten Teilchen haben eine Lichtbrechung von $1,541 \pm 0,003$. Doch liegen auch hier zahlreiche Teilchen niedriger.

Saasen Fl 2. Dasselbe Bild wie bei dem vorhergehenden Präparat.

Beuern Fl 3. Die Hauptmenge des Präparates besteht aus Teilchen von der Lichtbrechung des Montmorillonites. Es gibt aber auch viele, meist größere und besser zusammenhaltende Körnchen, deren Lichtbrechung niedriger liegt.

¹⁾ Über die Abhängigkeit der Lichtbrechung des Montmorillonites von der Natur des Einbettungsmediums s. C. W. Correns und M. Mehmel, Z. Krist. A 94, 337, 1936. A. van Baren, Z. Krist. A 95, 464, 1936. Correns und Mehmel finden in einem Gemisch von Oliven-, Zimt- und etwas Fenchelöl für Montmorillonit, Montmorillon, bei 105° getrocknet $1,546 \pm 0,003$, Montm. von Pala $1,542 \pm 0,003$, von Unterrupsroth, Rhön $1,531 \pm 0,003$, unbekannten Fundortes $1,552 \pm 0,003$.

Saasen 5. Die größte Menge der Teilchen verschwindet nahezu in Öl der Lichtbrechung 1,539. Dies Präparat ist relativ arm an Teilchen anderer Lichtbrechung.

Die Präparate machen also hiernach keinen einheitlichen Eindruck. Zwar stimmt ein Großteil der Körnchen in der Lichtbrechung auf Montmorillonit, wonach sie mit Wahrscheinlichkeit Montmorillonit sein mögen (unbedingt bindend ist dieser Schluß wegen der kryptokristallinen Natur der Körnchen nicht). Die anderen „verunreinigenden“ Teilchen können zwar wirkliche Fremdkörper anderer mineralischer Natur enthalten. Sie können aber solche nicht in erheblichen Mengen führen, weil sich sonst die fremden kristallisierten Komponenten im Röntgendiagramm bemerkbar machen müßten. So ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß auch diese Teilchen von anderer Lichtbrechung neben anderen, vielleicht amorphen Substanzen noch Montmorillonit enthalten.

Man kann hiernach nicht erwarten, in dem Chemismus der Bolproben den Chemismus reinen Montmorillonites wiederzutreffen. Immerhin sind die Abweichungen von der Zusammensetzung reinen Montmorillonites mitunter nicht zu groß und insbesondere einige für Montmorillonit charakteristische Züge im Chemismus erkennbar. Von einer Formulierung der Analysenergebnisse muß selbstverständlich in Anbetracht der Homogenitätsfrage des Materiales abgesehen werden. Sie ist ja auch für den reinen Montmorillonit noch etwas hypothetisch.

Eine Anzahl von Analysen ist in Tab. 3 (S. 302) zusammengestellt. Zum größten Teil sind sie der Arbeit von W. Flörke entnommen, eine Analyse der weißen Bolprobe Langsdorf 5 ist beigelegt, ferner die Analyse des Montmorillonites von Montmorillon nach verschiedenen Autoren. Es ist zu bemerken, daß auch die Analysendaten des Originalmontmorillonites Schwankungen von Ausmaßen zeigen, die über die Fehlergrenze hinausgehen.

Der auffälligste Unterschied der Bole gegenüber den reinen Montmorilloniten ist ein nicht unbeträchtliches Defizit an Tonerde. Vergleicht man die Atomzahlen für Si und Al, so findet man, daß bei reinem Montmorillonit das Verhältnis Al:Si annähernd 1:2 erreicht oder gar überschritten wird, daß dagegen bei den Bolen das Verhältnis stets kleiner als 1:2 bleibt. Nun ist es gewiß möglich, daß Mg statt Al in die Hydrargillitschichten des Montmorillitgitters eintritt oder zusätzlich zum Al hinzukommend die noch freien oktaedrischen Lücken in der Hydrargillitschicht ausfüllt. Danach erschiene es gerechtfertigt, einen Teil des Magnesiums mit dem Aluminium zusammen zu verrechnen. Wie groß dieser Teil des Magnesiums ist, läßt sich aber ohne weiteres nicht angeben. Wenn er überhaupt zu ermitteln ist, dann

Tabelle 3.

Analysen „Bol“-artiger Zersetzungsprodukte aus dem westlichen Vogelsberg.

	Fl 2	Fl 3	Fl 4	Langsd. 5	Mont- morill. I	Mont- morill. II
SiO ₂	48,41	48,42	44,02	50,72	48,60	48,94
Al ₂ O ₃	15,06	17,04	15,48	15,97	20,03	24,17
Fe ₂ O ₃	3,77	1,50	5,40	2,14	1,25	1,44
CaO	1,50	1,79	1,42	1,99	1,72	1,00
MgO	5,02	5,52	10,98	5,73	5,24	2,18
H ₂ O ⁻	16,59	18,76	13,33	15,92		
H ₂ O Ges. . .	26,09	26,09	22,20	23,76	21,52	21,96
Sa	100,85	100,36	99,50	100,31	98,52	99,69
Atomzahlen.						
Si	8028	8030	7300	8411	8060	8116
Al	2946	3335	3029	3133	3920	4730
Mg	1493	1369	2723	1421	1300	541

Legende. Fl 2 von Saasen (s. Tab. 1), anal. Flörke. — Fl 3 von Beuern (s. Tab. 1) anal. Flörke. — Fl 4 von Rinderbügen (s. Tab. 1) anal. Flörke. — Langsdorf 5 (s. Tab. 1) anal. Verf. — Montmorillonit I = Montmorillonit von Montmorillon, anal. Shannon (Journ. Am. Ceram. Soc. 9, 77, 1926). — Montmorillonit II = Montmorillonit von Montmorillon, anal. G. Calsow (Chemie der Erde 2, 415, 1926).

müßte es auf dem Wege über die Bestimmung der Austauschbarkeit der Ionen, speziell des Magnesiums gehen, da es so gut wie sicher ist, daß das im Gitter gebundene Magnesium schwerer oder gar nicht austauschbar ist, im Gegensatz zu dem nur adsorptiv an der Gitteroberfläche fixierten Magnesium. Anzeichen dafür, daß es solche Unterschiede in der Bindungsfestigkeit des Mg gibt, haben bereits Kelley, Dore und Brown¹⁾ gefunden.

Will man also von allzu hypothetischen Rechnungen absehen, so muß die Frage offenbleiben, ob in den Bolen, nach den analytischen Daten zu urteilen, überschüssige freie Kieselsäure neben dem Montmorillonit vorhanden ist. Die unter dem Mikroskop festgestellte Inhomogenität der Präparate läßt es nicht unwahrscheinlich erscheinen.

Charakteristische Züge im Chemismus, die weiterhin für die Anwesenheit von Montmorillonit in den Bolen sprechen, sind der hohe Wassergehalt der Proben und der hohe Anteil an H₂O⁻. Überaus be-

¹⁾ W. P. Kelley, W. H. Dore, S. M. Brown, The nature of the base-exchange material of bentonites usw. Soil science 31, 25, 1931.

zeichnend ist weiter der hohe Magnesiumgehalt der Proben, in Verbindung mit den anderen Analysendaten. Er bewegt sich in natürlichen Montmorilloniten gewöhnlich im Bereich bis etwa 10% und kann in synthetischen Montmorilloniten sogar über 10% hinaus gesteigert werden.

Besondere Beachtung erfordert schließlich noch der Verlauf der Wasserabgabe, der an zwei Bolproben untersucht wurde. Es handelt sich um die weiße Probe Saasen 5 und die weiße Probe Langsdorf 5. Die Entwässerungskurven wurden gewonnen, indem die Substanzen im mit konz. Schwefelsäure getrockneten Stickstoffstrom ($p_{H_2O} = 0$) bei der jeweils eingestellten Temperatur so lange erhitzt wurden, bis kein Wasser mehr ausgetrieben werden konnte. Die erhaltenen Kurven sind in Abb. 1 zugleich mit der Entwässerungskurve des Montmorillonites von Montmorillon wiedergegeben, welche letztere von G. Calsow¹⁾ bei $p_{H_2O} = 4$ mm im Tensieudiometer aufgenommen war. Der Kurvenzug des Montmorillonites ist im großen und ganzen bei den Bolproben wiederzufinden. Nur halten die beiden Bolproben bis zu höheren Temperaturen das

Wasser fester als der Montmorillonit in der Calsowschen Aufnahme. Es ist jedoch bezüglich der Wasserabgabe des Montmorillonites zu

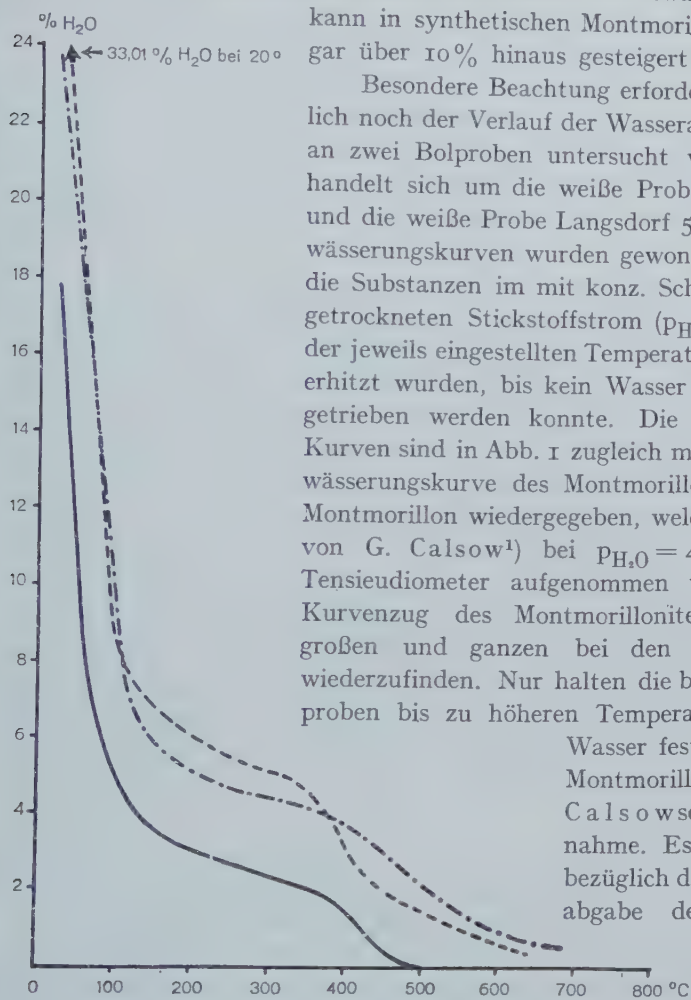


Abb. 1. Entwässerungskurven.

Montmorillonit von Montmorillon nach Calsow ($p_{H_2O} = 4$ mm) ———

Probe Saasen 5 ($p_{H_2O} = 0$ mm) - - - - -

Probe Langsdorf 5 ($p_{H_2O} = 0$ mm) — · — · — · — · — · —

bemerkten, daß sie nach den bisherigen Aufnahmen offenbar nicht immer nach genau dem gleichen Schema verläuft. So enthalten

¹⁾ G. Calsow, Über das Verhältnis zwischen Kaolinen und Tonen. *Chemie der Erde* 2, 415, 1926.

Bentonite nach Endell, Hofmann und Wilm¹⁾ bei 600⁰ immer noch einige Prozente Wasser und ähnlich verhalten sich die von Kelley, Jenny und Brown²⁾ untersuchten Bentonite. Es erscheint daher bei dem derzeitigen Stand der Kenntnis noch nicht möglich, zu entscheiden, ob die Eigenschaft der untersuchten Bole, ihr Wasser erst bei höheren Temperaturen vollständig abzugeben, eine Eigentümlichkeit des in ihnen enthaltenen Montmorillonites ist oder ob neben dem Montmorillonit in geringerer Menge vorhandene (amorphe?) Komponenten das Wasser relativ festhalten. Es wäre ein größerer Überblick über die Entwässerung verschiedenster Montmorillonite erwünscht.

Die Kurve des Montmorillonits von Montmorillon zeigt eine kleine Diskontinuität bei etwa 400—450⁰. Diese ist ohne Zweifel einem geringen Gehalt von Kaolin zuzuschreiben, der sich auch röntgenographisch in dem Montmorillonit nachweisen läßt. Die Kurve der Probe Langsdorf 5 ist frei von einem solchen Knick, hingegen zeigt die Kurve von Saasen 5 ebenfalls eine geringe Diskontinuität, die aber bei etwa 350—400⁰ liegt. Es ist nicht wahrscheinlich, daß diese einem Gehalt an Kaolin zuzuschreiben ist, da von solchem in dem Röntgendiagramm nichts merkbar wird.

Es sprechen somit auch die anderen außer dem Röntgendiagramm herangezogenen Kriterien dafür, daß in den Bolen tatsächlich Montmorillonit enthalten ist. Offen bleibt nur, ob jeweils neben dem Montmorillonit noch geringe Anteile anderer kristallisierter Komponenten oder noch amorphe Anteile vorhanden und welcher Art sie sind. Manche der weißen Bole dürften einem reinen Montmorillonit schon recht nahe stehen.

Das Ergebnis, daß Montmorillonit in den bolartigen Zersetzungsprodukten der Vogelsbergbasalte so häufig ist, dürfte wohl in Betracht der Zahl der untersuchten Vorkommen nicht mehr als ein zufälliges, bedingt durch die Auswahl der Proben, anzusehen sein. Es gewinnt an Interesse durch vereinzelte weitere Beobachtungen, die an andersartigen Basaltumbildungsprodukten gemacht worden sind. So ist von Walkerden, die Zersetzungsprodukte gabbroider Gesteine darstellen, bekannt, daß sie Montmorillonit als Tonmineral führen. Ich machte die gleiche Feststellung an einer Walkerde von Allendorf bei Weilburg im Westerwald, die basaltisches Umbildungsprodukt ist und

¹⁾ K. Endell, U. Hofmann, D. Wilm, Über die Natur der keramischen Tone. Ber. dtsh. keram. Gesellschaft 14, 434, 1933.

²⁾ W. P. Kelley, H. Jenny, S. M. Brown, Hydration of minerals and soil colloids in relation to crystal structure. Soil science 41, 261, 1936.

an einer Walkerde von Roßwein in Sachsen, die als Umbildungsprodukt eines Gabbros angesehen wird.

In dem Steinbruch an der Hohen Warte bei Gießen lockert sich der kugelig abgesonderte und kugelig-schalig verwitternde Basalt nach der Erdoberfläche hin immer mehr auf, die Menge der Zersetzungsprodukte zwischen den Kugeln wird immer größer, bis die Masse in einen braunen Verwitterungsboden übergeht. Von diesem Boden wurde nach vorangehender Aufbereitung nach dem Verfahren von Odén im Atterbergzylinder eine feinste Fraktion mit der Korngröße kleiner als $2\ \mu$ Durchmesser abgeschlämmt. Die braune Fraktion ließ im Röntgendiagramm die stärksten Interferenzen des Montmorillonites erkennen.

Wenn somit Montmorillonit besonders häufig aus der Umbildung basischer Gesteine hervorzugehen scheint, so gilt doch keineswegs allgemein, daß basische Gesteine bei siallitischer Zersetzung nur zu Montmorillonit-haltigen Produkten umgebildet würden. Es sind auch Fälle bekannt, wo Kaolin bei der Umbildung entstanden ist. Dabei mag es stets gleichgültig sein, bei welchen Temperaturen die Siallitisierung vor sich ging, ob unter hydrothermalen Bedingungen oder unter den Bedingungen der Verwitterung. Im Untersuchungsgebiet sind sicherlich beiderlei Vorgänge beteiligt, ohne daß immer eine klare Scheidung möglich wäre.

Auch im Gebiet des westlichen Vogelsberges wurde Kaolin festgestellt. Eine Probe des siallitischen Basaltzersatzes, der im Liegenden der Roterde-Allitvorkommen bei Bernsfeld entnommen wurde, ließ in allen Fraktionen nur Kaolin erkennen. Dieser an sich schon recht eigenartige Basaltzersatz gewinnt durch seinen Mineralinhalt noch mehr an Interesse. Er wurde von Harrassowitz als obermiozänes siallitisches Umbildungsprodukt angesprochen, das sich fast überall unter den Roterde-Allitlagerstätten des westlichen Vogelsberges nachweisen läßt. Seine Mächtigkeit scheint ziemlich groß. In den Bauxitgruben von Bernsfeld wurde ein 21 m-Schacht niedergebracht, der erst in der Tiefe auf festes, immer noch stark zersetztes Gestein von blaugrauer Farbe stieß.

Alle Beobachtungen lassen sich recht gut in Einklang bringen mit den Folgerungen, die man aus synthetischen Untersuchungen über die Bildungsbedingungen der Tonminerale, insbesondere des Kaolines und des Montmorillonites ziehen mußte¹⁾.

Es ist nach den Ergebnissen der Synthese abhängig von der Säurestufe, der Alkali- bzw. Erdalkaliionenkonzentration, aber auch von der Art dieser Ionen, welches der beiden Minerale, ob Kaolin oder Montmorillonit entsteht. Je nach der Zusammensetzung der einwirkenden Lösungen, je nach der Art der Einwirkung muß daher auch aus einer gabbroiden Mineralparagenese das eine oder das andere Mineral entstehen können. Allerdings erscheinen magnesiumreiche Gesteine zu

¹⁾ Vgl. Min. Petr. Mitt. (Z. Krist. B) 48, 210, 1936.

einer Umbildung in Montmorillonit-führende Zersetzungsprodukte besonders geneigt. Im Gegensatz zu Kalium-, Natrium- und Calciumionen begünstigen nämlich Magnesiumionen in einem besonders weiten Konzentrationsbereich und wahrscheinlich auch in relativ geringer Abhängigkeit von der Säurestufe die Bildung des Montmorillonites, so daß die bevorzugte, wenn auch nicht ausschließliche Umbildung der Basalte in Montmorillonit-führenden Zersatz in der eigenartigen Wirkung des Magnesiums eine Erklärung finden kann.

Zusammenfassung.

Bei der röntgenographischen Untersuchung einer Anzahl gelartiger Zersetzungsprodukte, die den Klüften von Basalten des westlichen Vogelsberges entnommen wurden („Bole“ der Literatur), wurde vorwiegend das Diagramm des Montmorillonites, einmal das des Hydrargillites und einmal das des Quarzes gefunden. Chemismus, Verhalten bei der Entwässerung und Lichtbrechung deuten ebenfalls auf die Anwesenheit von Montmorillonit in den meisten der „Bole“ hin. Es muß offengelassen werden, ob neben dem Montmorillonit noch geringe Anteile anderer kristallisierter Komponenten oder amorphe Komponenten (außer Eisenhydroxyd) zugegen sind. Manche der Bole stehen einem reinen Montmorillonit ziemlich nahe.

Die bevorzugte, jedoch nicht ausschließliche Bildung von Montmorillonit bei der siallitischen Zersetzung basischer Gesteine — sei sie hydrothermal oder durch Verwitterung bedingt — läßt sich in Zusammenhang bringen mit den Ergebnissen hydrothermalsynthetischer Untersuchungen über die Bildungsweise der Siallitminerale, wonach Magnesiumionen die Bildung von Montmorillonit besonders begünstigen.

Der Hannoverschen Hochschulgemeinschaft danke ich ergebenst für die Gewährung von Mitteln zur Beschaffung und Bearbeitung des untersuchten Materials.

Ab- und Umbau am Biotit.

Mitteilung aus dem Mineralog.-geolog. Institut der Universität Rostock.

Von **M. Mehmel**, Rostock.

Mit 8 Abbildungen im Text.

Einleitung.

Die Beobachtungen an natürlich abgebauten Biotiten lassen mit Leichtigkeit zwei verschiedene Abbauprodukte erkennen. Einmal findet man ein helles, z. T. silberglänzendes Mineral, das in seinem äußeren Aussehen dem Muskowit sehr ähnlich ist und mit diesem auch häufig verwechselt wurde. Dieser Typus von abgebautem Biotit ist nicht selten in Glimmersandsteinen besonders stark angereichert. Der andere Typus stellt ein goldgelbes Mineral mit auffallend hohem Glanz dar, das von Laien häufig mit Gold verwechselt wird und daher den Beinamen „Katzengold“¹⁾ führt. Es gibt wohl kaum einen Mineralogen oder Geologen, an den noch nicht Leute mit strahlenden Gesichtern herangetreten sind, in dem Glauben auf ihrem Acker oder beim Ausschachten einer Baugrube Gold gefunden zu haben. Werden sie dann aufgeklärt, so gehen sie enttäuscht und meist noch ungläubig wieder fort. Die goldgelben Abbauprodukte sind, besonders im norddeutschen Flachlande, meist an lokal ganz eng begrenzte Stellen gebunden. Häufig findet man sie im Sand oder Grus einzelner verwitterter Geschiebeblöcke.

Die Tatsache des Vorhandenseins zweier in ihrem Aussehen grundverschiedener Typen von zweifellos abgebauten Biotiten ist aber schon sehr alt und es ist nicht verwunderlich, daß sich bereits viele Forscher hierüber Gedanken gemacht haben. Auch auf experimentellem Wege hat man wiederholt versucht, den Ursachen für die Entstehung dieser beiden Typen auf den Grund zu gehen. Meist waren jedoch derartige Überlegungen und die im Anschluß daran angestellten Versuche an sehr spezielle natürliche Beobachtungen geknüpft. In der Literatur

¹⁾ Als „Katzengold“ wird im Volksmunde auch häufig das Mineral Pyrit bezeichnet, besonders dann, wenn es in der Kohle vorkommt.

sind daher die verschiedensten Ansichten über die Angreifbarkeit und den Abbau des Biotits vertreten. Die am wenigsten zutreffende Auffassung ist wohl die, daß der Glimmer das am schwersten angreifbare Mineral ist. Sie ist in der Literatur auch nur vereinzelt, allerdings bis in die letzten Jahre, anzutreffen. Besonders in der Bodenkunde wird häufig die Ansicht vertreten, daß hinsichtlich der Verwitterung ein großer Unterschied zwischen Biotit und Muskowit besteht. Der Biotit soll sehr rasch verwittern, der Muskowit nur schwer. Es wird dies mit dem hohen Eisengehalt des Biotits in Verbindung gebracht (vgl. Blanck [1]). Auf Grund der Arbeiten, die sich unmittelbar mit dem Abbau des Biotits beschäftigen, muß man zu der Überzeugung kommen, daß die Bleichung des Biotits unter dem Einfluß vulkanischer Dämpfe grundsätzlich anders verläuft als der Abbau bei der atmosphärischen Verwitterung. Der Bildung von Chloritpseudo-morphosen nach Glimmer wird wiederum ein anderer Vorgang zugrunde liegen. Man könnte so noch zahlreiche Ab- und Umbau-beobachtungen hier aufzählen und alle würden einen etwas anderen Charakter tragen. Die drei angeführten Beispiele lassen jedoch schon deutlich erkennen, daß nach den bisherigen Erfahrungen das Studium der Ab- und Umbauvorgänge am Biotit von den verschiedensten Gesichtspunkten aus betrachtet werden muß, wenn man ein Gesamtbild von den Vorgängen erhalten will. Es eröffnet sich hier ein weites Arbeitsfeld, das im Rahmen einer Arbeit unmöglich erschöpfend behandelt werden kann. Ich möchte mich daher in den nachfolgenden Ausführungen nur auf ein verhältnismäßig kleines Teilgebiet beschränken.

Ebenso wie alle meine Vorgänger auf dem gleichen Arbeitsgebiet bin auch ich bei meinen Untersuchungen von einer speziellen Problemstellung ausgegangen. Die zahlreichen sedimentpetrographischen Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, daß der Biotit und seine Abbauprodukte zu den weitverbreitetsten Mineralen in den Sedimenten gehören. Aus den Untersuchungen von Carl W. Correns und seinen Mitarbeitern (2), die an zahlreichen Sedimentproben des Atlantischen Ozeans, sowie an den verschiedensten Tonen und Böden durchgeführt wurden, wissen wir, daß in diesen Sedimenten neben dem verschieden stark abgebauten Material auch stets noch der frische Biotit vorhanden ist. Auf Grund mikroskopischer Untersuchungen war es also nicht möglich, irgendwelche Schlüsse auf Abbauprozesse im Sediment zu ziehen. Ich habe mir daher die Aufgabe gestellt, durch Abbauprozesse verschiedenster Art die in den Tonen und Böden auftretenden Verwitterungsstadien zu rekonstruieren. Dabei war ich mir von vornherein bewußt, daß ich auf diese Weise nicht alle in den Sedimenten beobachteten Typen erhalten würde. Dies war schon da-

durch bedingt, daß die Verwitterung nach unseren bisherigen Beobachtungen nur zum allergeringsten Teile im Sediment selbst stattfindet. Sie hat meist schon im anstehenden Gestein eingesetzt. Letzteres hat sich aber häufig in geologisch früheren Perioden ereignet. Die physikalisch-chemischen Bedingungen, die zur Zeit des Abbaus geherrscht haben, sind uns daher weniger gut bekannt. Die Fragestellung wird dadurch aber erheblich komplizierter.

Weiterhin wissen wir aus den Untersuchungen der Tone und Böden, daß Glimmer namentlich in den feinsten Fraktionen sehr häufig mit Tonmineralen vergesellschaftet ist. Über die Entstehung dieser Tonminerale ist bisher noch recht wenig bekannt. Es sollte daher bei den geplanten Versuchen darauf geachtet werden, ob infolge des Abbaus, vielleicht unter Erhaltung gewisser Gitterblöcke, neue Minerale und speziell Tonminerale entstehen. Über die Berechtigung einer solchen Fragestellung ließe sich noch streiten. Aus den zahlreichen Strukturuntersuchungen wissen wir jedoch, daß all diese Minerale der Gruppe der silikatischen Schichtengitter mit netzartig verknüpften Silizium-Sauerstoff-Tetraederverbänden pseudohexagonaler Art angehören. Es ist rein theoretisch nicht ganz unwahrscheinlich, daß beim Abbau des Biotits gewisse Übergangsglieder zu den Tonmineralen auftreten können.

Auf Grund der angeführten Problemstellung wurden nun Versuche verschiedenster Art durchgeführt, die sich nach dem folgenden Schema einteilen lassen:

I. Chemischer Abbau des Biotits

- a) mittels Säuren starker Konzentration,
- b) mittels Säuren schwacher Konzentration.

Hierbei entstehen die hellen Abbauprodukte, die unter dem Sammelnamen „gebleichter Biotit“ zusammengefaßt werden können.

- c) mittels alkalischer Lösungen.

Hierbei entstehen Abbauprodukte, die äußerlich mit einer feinen Kruste von Eisenhydroxyd überzogen sind.

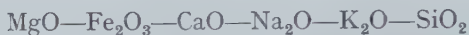
II. Thermischer Abbau des Biotits

- a) thermischer Abbau des frischen Biotits,
- b) thermischer Abbau von gebleichten Biotiten in verschiedenen Bleichungsstadien.

Die hierbei entstehenden goldgelben Abbauprodukte (Katzengold) sollen aus später noch anzuführenden Gründen kurz als „thermische Umbauprodukte“ bezeichnet werden.

I. Chemischer Abbau des Biotits.

Schon 1881 wurden von W. B. Schmidt [3] Versuche über die Angreifbarkeit des Biotits durch Säuren durchgeführt. Der genannte Verfasser hatte sich die Aufgabe gestellt, die Einwirkung der schwefeligen Säure welche in gewissen Stadien der vulkanischen Tätigkeit eine erhebliche Rolle spielt, auf Minerale und Gesteine zu untersuchen. Er stellte dabei fest, daß bei Verwendung von verschiedenen Gesteinen sich ganz allgemein die nachfolgende Lösungsreihe angeben läßt:



Beim Biotit wirkt sich nach W. B. Schmidt die starke Extraktion der dunklen Bestandteile in einer erheblichen Bleichung aus. 10 Jahre später haben F. W. Clarke und A. E. Schneider [4] die Einwirkung von trockenen HCl-Dämpfen und von wässriger Salzsäure auf Phlogopite untersucht. Sie fanden, daß der Glimmer von HCl-Dämpfen fast nicht angegriffen wird, wohl aber von wässriger Salzsäure. Den Anstoß zu weiteren größeren Untersuchungen lieferte die Arbeit von E. Zschimmer [5]. Er untersuchte den Magnesiaglimmer und seine natürlichen Verwitterungsprodukte aus dem Granitit von Schneidmüllerskopf bei Ilmenau in Thüringen. Dabei fand er eine gewisse Abhängigkeit zwischen der chemischen Zusammensetzung und den optischen Eigenschaften. Er macht besonders darauf aufmerksam, daß die gebleichten Biotite nicht mit Muskowit identisch sind. K. D. Glinka [6] unterscheidet drei verschiedene Verwitterungsprodukte des Biotits. Er findet in den Endstadien der natürlichen Verwitterung Kaolin, ein erdiges Produkt, das unter geeigneten Bedingungen ebenfalls in Kaolin übergeht, und chloritähnliche Minerale. Die Resultate der Zschimmerschen Untersuchungen stellen nach ihm die ersten Stadien der Biotitverwitterung dar. O. Dreibrodt und F. Rinne [7] machten erstmalig systematische Abbauprobversuche am Biotit. Sie behandelten ihn mit kohlensäurehaltigem Wasser, mit konzentrierter Salzsäure und mit verdünnter Schwefelsäure. Dabei zeigte sich, daß die starken Säuren eine verhältnismäßig rasche Bleichung bewirkten. Auch das kohlensäurehaltige Wasser ruft schwache Veränderungen hervor. Der Gehalt an SiO_2 steigt dabei an; MgO und FeO nehmen ab. Entsprechend der Änderung in der chemischen Zusammensetzung ändert sich auch die Lichtbrechung. F. Rinne bezeichnet den Vorgang der Bleichung als „Baueritisierung“ und das Endprodukt derselben als „Bauerit“. E. Blanck [1] betrachtet die Verwitterung des Glimmers vom Standpunkt der Pflanzenernährung. Nach ihm sind sowohl Biotit wie auch Muskowit starke Kaliquellen für die Pflanzen. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch V. M. Goldschmidt und

E. Johnson [8]. Als Ergänzung zu den Rinneschen Versuchen wird von letzteren der Abbau des Biotits mit Zitronensäure beschrieben.

a) Abbau des Biotits mittels Säuren starker Konzentration.

Die Rinneschen Untersuchungen liefern wichtige Anhaltspunkte für das Verhalten des Biotits gegenüber starker Säuren. Auf den zonaren Abbau wird ebenfalls schon hingewiesen. Für die Deutung des Abbauvorganges war es wesentlich, an diese letztgenannte Beobachtung anzuknüpfen. Es wurden zu diesem Zwecke dünne Biotit-spaltblättchen von mehreren Quadratmillimetern Flächengröße mit $\frac{1}{1}$ mol Schwefelsäure behandelt und der Grad der Bleichung an Hand der Messung der Lichtbrechung in der Blättchenebene verfolgt. Als Ausgangsmaterial wurde ein vollkommen frischer Biotit von Ketilä, Impilahti, Finnland, benutzt. Die Lichtbrechung in der Blättchenebene wurde gemessen zu $n_\beta = n_\gamma = 1,650 \pm 0,003$ für Na-Licht. Der Achsenwinkel war praktisch gleich Nullgrad. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt und in Abb. 1 graphisch wiedergegeben.

Tabelle 1.

Abhängigkeit der Lichtbrechung von der Einwirkungsdauer bei Behandlung mehrerer Quadratmillimeter großer Biotitblättchen mit $\frac{1}{1}$ mol. Schwefelsäure.

Einwirkungs- dauer	$n_\beta = n_\gamma$ f. Na-D	Einwirkungs- dauer	$n_\beta = n_\gamma$ f. Na-D
0 Std.	$1,650 \pm 0,003$	13 Std.	$1,492 \pm 0,003$
1 „	$1,638 \pm 0,003$	14 „	$1,485 \pm 0,003$
2 „	$1,621 \pm 0,003$	16 „	$1,470 \pm 0,003$
3 „	$1,608 \pm 0,003$	18 „	$1,459 \pm 0,003$
4 „	$1,593 \pm 0,003$	20 „	$1,448 \pm 0,003$
6 „	$1,565 \pm 0,003$	22 „	$1,439 \pm 0,003$
8 „	$1,540 \pm 0,003$	24 „	$1,433 \pm 0,003$
9 „	$1,528 \pm 0,003$	26 „	$1,428 \pm 0,003$
11 „	$1,509 \pm 0,003$		

Als Abszisse ist die Behandlungsdauer in Stunden, als Ordinate die Lichtbrechung für Na-Licht in der Blättchenebene aufgetragen. Dabei wurde die Lichtbrechung immer am Rande der Blättchen gemessen. Der Abbau erstreckt sich jedoch nicht gleichmäßig über den ganzen Kristall. Er erfolgt am Rande schneller und setzt sich von da aus ins Innere des Kristalls fort. Entfernt man z. B. nach 8 Stunden Behandlungsdauer den Rand in einer Breite von 0,1 mm, so mißt man dort noch eine Lichtbrechung von $n_\beta = n_\gamma = 1,650 \pm 0,003$. Das heißt nach 8 Stunden ist der Abbau noch nicht einmal 0,1 mm vom Rande aus ins Innere vorgedrungen. Nach 20 Stunden wird am Rande eine

Lichtbrechung von $n_\beta = n_\gamma = 1,448 \pm 0,003$ gemessen. 0,1 mm vom Rande entfernt ergibt sich eine Lichtbrechung von $n_\beta = n_\gamma = 1,600 \pm 0,003$. In einer Entfernung von 0,2 mm vom Rande ist $n_\beta = n_\gamma = 1,650 \pm 0,003$. Der Abbau läßt sich

auch rein äußerlich an der Aufhellung der Farbe erkennen. Natürlich oder künstlich angebrachte Risse und Spalten werden beim Fortschreiten des Abbaus nach innen besonders bevorzugt. In Abb. 2 ist ein solches Spaltblättchen wiedergegeben. Vor der Behandlung mit Säure wurde auf diesem eine Schlagfigur angebracht.

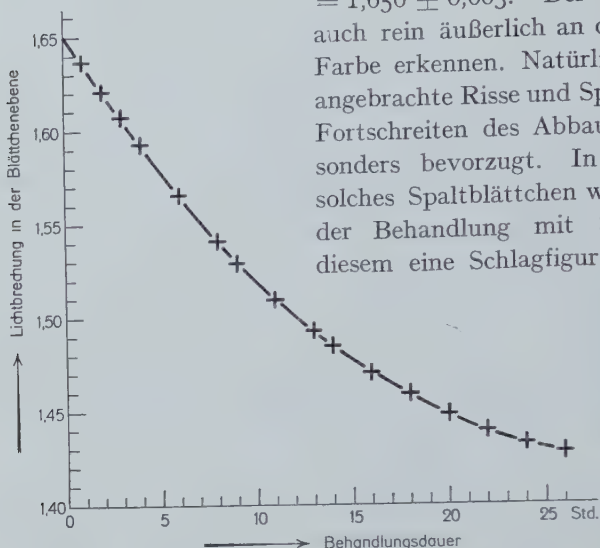


Abb. 1. Abhängigkeit der Lichtbrechung von der Einwirkungsdauer bei Behandlung mehrerer Quadratmillimeter großer Biotitblättchen mit $\frac{1}{1}$ mol. Schwefelsäure.

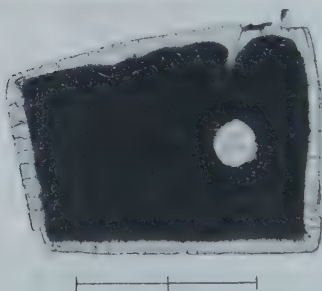


Abb. 2. Zonarer Abbau des Biotits bei Behandlung mit $\frac{1}{1}$ mol. Schwefelsäure. Mikroaufnahme. Entfernung zweier Teilstriche = 2 mm.

Diese Beobachtungen geben einen wichtigen Hinweis auf den Mechanismus des Abbaus, worauf weiter unten noch näher einzugehen ist. Besondere Berücksichtigung verdienen sie bei den nunmehr zu

besprechenden chemischen Verhältnissen. Man erkennt daraus, daß manganzexakte Schlußfolgerungen auf die Art und den Mechanismus des chemischen Abbauvorganges nur dann ziehen kann, wenn man Spaltblättchen von äußerst geringer Flächengröße verwendet (z. B. Blättchendurchmesser kleiner 1μ). Für diesen Fall versagt aber das Auflösungsvermögen unserer Mikroskope, so daß man auf die wichtigen optischen Bestimmungen verzichten müßte. Die nachfolgenden Versuche wurden daher mit

etwas größeren Blättchen ausgeführt. Es ist für die Vergleiche mehrerer Versuchsreihen jedoch wichtig, daß immer gleichgroße Blättchen verwendet werden. Die angewandte Flächengröße lag für alle Versuche in einem Intervall zwischen $0,01$ und $0,005 \text{ mm}^2$. Als ab-

bauende Flüssigkeit wurde $\frac{1}{1}$ mol. Schwefelsäure benutzt. Das Ausgangsmaterial war wiederum frischer Biotit von Ketilä, Impilahti, Finnland, mit der im Mittel aus drei Analysen in Tab. 2 angegebenen chemischen Zusammensetzung.

Tabelle 2.

Chemische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials.

	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Summe
Gew.-%	35,96	2,55	7,81	12,50	15,12	9,29	1,02	8,56	1,96	4,96	99,73

Bei der Durchführung der Abbauprobungen kann man wiederum grundsätzlich verschiedene Wege einschlagen:

1. Man behandelt in einem größeren Gefäß eine bestimmte Menge Ausgangssubstanz (z. B. 3 g) mit einer bestimmten Menge $\frac{1}{1}$ mol. Schwefelsäure (z. B. 200 cm³). Nach einer gewissen Zeit (z. B. 6 Stunden) unterbricht man den Versuch, filtriert durch ein gehärtetes Filter und analysiert das Filtrat. Vom Rückstand, der bei einer bestimmten Temperatur (im vorliegenden Falle wurden 25° gewählt) getrocknet wird, wird der Gewichtsverlust und die Lichtbrechung bestimmt, sowie eine röntgenographische Untersuchung vorgenommen. Dann wiederholt man den Versuch unter den gleichen Bedingungen in doppelter, dreifacher usw. Zeit. Dieser Weg ist bisher wohl am meisten begangen worden. Er entspricht allerdings den natürlichen Verhältnissen am wenigsten.

2. Man verfährt wie im ersten Falle, verwendet aber für die weiteren Teilversuche als Ausgangssubstanz jeweils den Rückstand des vorhergehenden Versuches. An Hand der Filtratanalysen läßt sich das Fortschreiten des Abbaus verfolgen.

3. Man berieselt die Ausgangssubstanz gleichmäßig mit $\frac{1}{1}$ mol. Schwefelsäure und führt die in Lösung gegangenen Produkte durch Absaugen durch ein feines Filter dauernd fort. Diese Methode kommt den natürlichen Verhältnissen am nächsten. Sie wird in einer etwas anderen Form im hiesigen Institut von Herrn Prof. Dr. Carl W. Correns schon seit mehreren Jahren beim Abbau anderer Minerale mit Erfolg angewandt¹⁾.

Bei der Durchführung der Versuche wurden nur der erste und der letzte Fall berücksichtigt. Im folgenden soll der erste Fall kurz als „Abbau im geschlossenen System“, der letzte Fall als „Abbau im offenen System“ bezeichnet werden.

¹⁾ Nach Abschluß der Arbeit erschien eine Veröffentlichung von F. H. Norton (9). Auch er wendet die Methode der dauernden Erneuerung der abbauenden Lösungen mit Erfolg an.

Tabelle 3.

Gewichtsverlust und Lichtbrechung beim Abbau mit $\frac{1}{4}$ mol. Schwefelsäure im offenen und geschlossenen System.

Behandlungs- dauer	a) geschlossenes System		b) offenes System	
	Gew.-Verl. in %	Lichtbrechung	Gew.-Verl. in %	Lichtbrechung
0 Std.	0,00	1,650 $\pm$ 0,003	0,00	1,650 $\pm$ 0,003
6 „	11,31	1,640 $\pm$ 0,003	33,54	1,565 $\pm$ 0,003
12 „	21,18	1,625 $\pm$ 0,003	51,76	1,500 $\pm$ 0,003
18 „	32,21	1,589 $\pm$ 0,003	63,00	1,459 $\pm$ 0,003
24 „	41,31	1,560 $\pm$ 0,003	72,67	1,432 $\pm$ 0,003
30 „	45,25	1,541 $\pm$ 0,003	77,38	1,423 $\pm$ 0,003
36 „	45,37	1,537 $\pm$ 0,003	78,49	1,420 $\pm$ 0,003
42 „	45,50	1,536 $\pm$ 0,003	78,83	1,420 $\pm$ 0,003
48 „	45,62	1,535 $\pm$ 0,003	78,90	1,420 $\pm$ 0,003

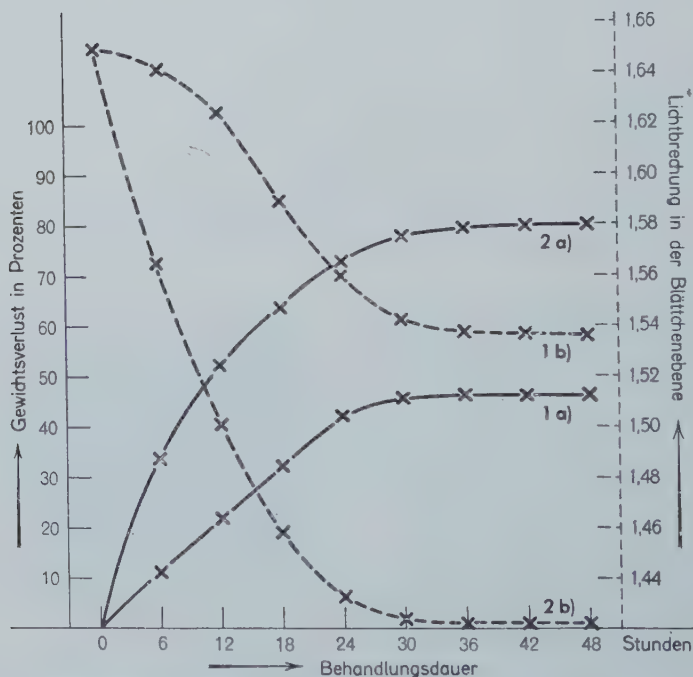


Abb. 3. Gewichtsverlust und Lichtbrechung beim Abbau mit $\frac{1}{4}$ mol. Schwefelsäure.

1. geschlossenes System

a) Gewichtsverlust

b) Lichtbrechung

2. offenes System

a) Gewichtsverlust

b) Lichtbrechung

In Tab. 3 und in Abb. 3 sind die Ergebnisse des Abbaus hinsichtlich Gewichtsverlust und Lichtbrechung zusammengestellt. Es

zeigt sich, daß zwischen beiden Abbaumethoden unter sonst gleichen Bedingungen ein erheblicher Unterschied besteht. In beiden Fällen scheint sich nach einer Behandlungsdauer von ca. 30 Stunden ein Gleichgewicht einzustellen. Im geschlossenen System beobachtet man dabei einen Gewichtsverlust von ca. 45,5%, während im offenen System bei der gleichen Behandlungsdauer ein Gewichtsverlust von ca. 77,5% auftritt. Ganz analog verhält sich die Lichtbrechung in der Blättchenebene. Sie sinkt im geschlossenen System nach 30 Stunden auf $n_\beta = n_\gamma = 1,541 \pm 0,003$, während sie im offenen System sogar den Wert $n_\beta = n_\gamma = 1,423 \pm 0,003$ erreicht. Bei weiterer Behandlung bis zu 48 Stunden ändern sich die Werte für Gewichtsverlust und

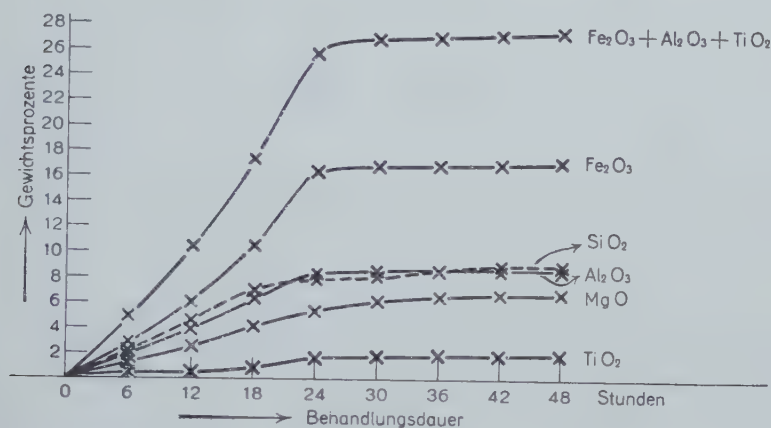


Abb. 4. Graphische Darstellung der Ergebnisse der Filtratanalysen beim Abbau mit $\frac{1}{1}$ mol. Schwefelsäure im geschlossenen System.

Lichtbrechung nicht wesentlich. Man würde demnach aus den Beobachtungen schließen können, daß beim Abbau im geschlossenen System eine Hemmung erfolgt, deren Ursache uns noch weiter unten zu beschäftigen hat.

Von besonderem Interesse war nun, die mengenmäßigen Anteile der in Lösung gegangenen Bestandteile zu erfassen. In Tab. 4a sind die Analysen der jeweiligen Filtrate des im geschlossenen System abgebauten Biotits in Gewichtsprozenten bezogen auf die Ausgangssubstanz gleich 100 zusammengestellt. Abb. 4 zeigt die graphische Darstellung der Ergebnisse. Tab. 4b gibt die gleichen Analyseergebnisse wieder, bezogen auf das in der Ausgangssubstanz vorhandene Oxyd = 100.

Man erkennt daraus, daß alle Bestandteile mit Ausnahme der Kieselsäure in allen Abbaustufen nahezu gleichmäßig in Lösung gehen. Bei einer Behandlungsdauer von 30 Stunden sind ca. 23%

Tabelle 4.

Ergebnisse der Filtratanalysen des im geschlossenen System mit $\frac{1}{1}$ mol. Schwefelsäure abgebauten Biotits.

a) Gewichtsprozente bezogen auf Ausgangssubstanz = 100.

Behandlungs- dauer	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO
6 Std.	2,10	5,22	2,85	1,95	0,42	1,19
12 „	4,36	10,32	5,83	3,96	0,53	2,40
18 „	7,07	17,72	10,48	6,34	0,90	4,07
24 „	8,00	25,48	16,53	8,20	1,60	5,30
30 „	8,30	26,92	16,90	8,28	1,74	6,12
36 „	8,70	27,20	16,95	8,45	1,80	6,58
42 „	8,81	27,43	17,10	8,50	1,83	6,78
48 „	8,89	27,62	17,46	8,55	1,85	6,82
Im Ausgangs- material sind enthalten	35,96	39,66	24,61	12,50	2,55	9,29

b) Gewichtsprozente bezogen auf das entsprechende Oxyd in der Ausgangssubstanz = 100.

Behandlungs- dauer	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO
6 Std.	5,84	13,16	11,58	15,60	16,47	12,81
12 „	12,12	26,02	23,69	31,68	20,78	25,83
18 „	19,66	44,68	42,58	50,72	35,29	43,81
24 „	22,25	64,24	67,17	65,60	62,74	57,05
30 „	23,08	67,88	68,67	66,24	68,23	65,87
36 „	24,19	68,58	68,87	67,60	70,59	70,83
42 „	24,50	69,16	69,48	68,00	71,76	72,98
48 „	24,72	69,64	70,94	68,40	72,55	73,41

der in der Ausgangssubstanz vorhandenen Kieselsäure in Lösung gegangen. Entsprechend sind von allen anderen Oxyden nahezu gleichmäßig ca. 67% gelöst. Bei längeren Behandlungszeiten verlangsamt sich der Vorgang, bleibt aber immer gleichartig. Im Rückstand findet eine starke Anreicherung von Kieselsäure statt.

Zum Vergleich sind in Tab. 5 die Ergebnisse der Filtratanalysen beim Abbau mit $\frac{1}{1}$ mol. Schwefelsäure im offenen System zusammengestellt.

Abb. 5 zeigt eine graphische Darstellung der Ergebnisse. Ebenso wie im geschlossenen System gehen alle Bestandteile mit Ausnahme der Kieselsäure nahezu gleichmäßig in Lösung. Infolge der dauernden

Tabelle 5

Ergebnisse der Filtratanalysen des im offenen System mit $\frac{1}{2}$ mol. Schwefelsäure abgebauten Biotits.

a) Gewichtsprozente bezogen auf Ausgangssubstanz = 100.

Behandlungsdauer	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	K ₂ O
6 Std.	8,68	17,14	10,41	5,65	1,08	4,03	3,56
12 „	13,36	27,00	16,00	9,23	1,77	5,94	6,00
18 „	16,36	32,80	19,88	10,80	2,12	7,38	7,14
24 „	18,40	37,39	22,92	12,07	2,40	8,60	8,00
30 „	19,18	38,48	23,89	12,15	2,44	8,92	8,20
36 „	19,61	39,02	24,31	12,24	2,47	9,05	8,30
42 „	19,79	39,19	24,40	12,30	2,49	9,11	8,35
48 „	19,93	39,25	24,43	12,32	2,50	9,14	8,40
Im Ausgangsmaterial sind enthalten	35,96	39,66	24,61	12,50	2,55	9,29	8,56

b) Gewichtsprozente bezogen auf die entsprechenden Oxyde der Ausgangssubstanz = 100.

Behandlungsdauer	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	K ₂ O
6 Std.	24,13	43,45	42,31	45,19	42,32	43,40	41,58
12 „	37,14	68,92	65,02	73,82	68,96	63,93	70,08
18 „	45,50	83,28	80,79	86,46	83,07	79,42	83,39
24 „	51,17	94,59	93,12	96,57	94,04	92,58	93,40
30 „	53,35	96,98	97,08	97,23	95,61	96,00	95,82
36 „	54,53	98,25	98,76	97,96	96,86	97,44	96,92
42 „	55,03	98,73	99,15	98,45	97,80	97,96	97,47
48 „	55,42	98,90	99,28	98,61	98,12	98,39	98,13

Fortführung der gelösten Stoffe ist jedoch der Abbau in den einzelnen Stufen viel weitgehender. In Abb. 5b sind als Ordinaten nicht die Gewichtsprozente, sondern die Molekularzahlen der in Lösung gegangenen Bestandteile aufgetragen. Der Abbau wird dadurch noch besser veranschaulicht. Man sieht, daß der Abbau bei einer Behandlungsdauer von ca. 30 Stunden praktisch nahezu vollständig ist. Als Rückstand verbleibt nur noch SiO₂. Die Kurven für die einzelnen Oxyde nähern sich gleichmäßig den horizontalen Geraden, die den Molekularzahlen der in der Ausgangssubstanz vorhandenen Oxyde entsprechen. Bei einer Behandlungsdauer von 48 Stunden sind im offenen System ca. 99% der Oxyde mit Ausnahme der Kieselsäure heraus-

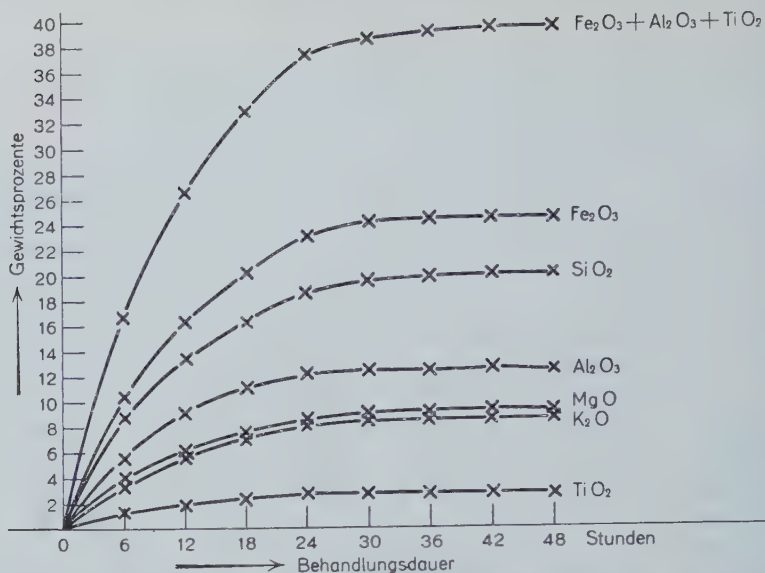


Abb. 5a. Graphische Darstellung der Ergebnisse der Filtratanalysen beim Abbau mit $\frac{1}{1}$ mol. Schwefelsäure im offenen System. Als Ordinate sind die Gewichtsprozentage aufgetragen.

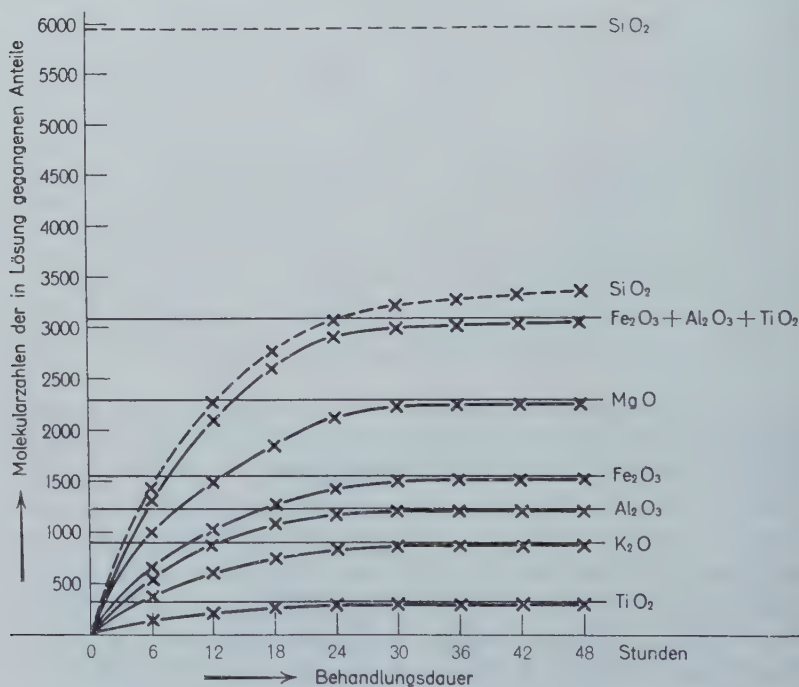


Abb. 5b. Graphische Darstellung der Ergebnisse der Filtratanalysen beim Abbau mit $\frac{1}{1}$ mol. Schwefelsäure im offenen System. Als Ordinate sind die Molekularzahlen aufgetragen. Die horizontalen Geraden stellen die Molekularzahlen der Ausgangssubstanzen dar.

gelöst, während im geschlossenen System nur ca. 70 % aus dem Gitterverband herausgetreten sind. Auch die Kieselsäure zeigt ein unterschiedliches Verhalten. Im offenen System gehen ca. 55 % in Lösung, im geschlossenen System dagegen nur ca. 25 %. Die Hemmung des Abbaus im geschlossenen System dürfte hiermit im engsten Zusammenhang stehen.

Nach den angeführten Ergebnissen ist es nicht möglich, einen bevorzugten Abbau irgendeines Bestandteiles etwa des Eisens oder, des Magnesiums, anzunehmen. Man muß vielmehr zu der Überzeugung kommen, daß das Gitter gleichmäßig zerstört wird. Als Rest verbleibt nur amorphe Kieselsäure. Die äußere Gestalt des Glimmerblättchens wird beim Abbau nicht verändert. Auf Grund der chemischen Untersuchungen ist auch nicht zu erwarten, daß beim Abbau mit starken Säuren gewisse Gitterblöcke erhalten bleiben. Eine Bestätigung dafür liefern die röntgenographischen Untersuchungen, die an den Rückständen der einzelnen Abbaustufen durchgeführt wurden.

Tabelle 6.

d_{hkl} -Werte und Intensitäten der Debye-Scherer-Aufnahmen
verschieden stark abgebauter Biotite.

Nr.	I		II		III		IV		V	
	d_{hkl}	Int.	d_{hkl}	Int.	d_{hkl}	Int.	d_{hkl}	Int.	d_{hkl}	Int.
1	10,35	st	10,23	st	10,35	mst	10,30	s	—	—
2	4,64	m	4,59	ms	4,61	s	—	—	—	—
2 a ¹⁾	—	—	—	—	—	—	3,90	st	3,90	st
3	3,36	mst	3,37	mst	3,35	mst	—	—	—	—
4	2,65	st	2,67	st	2,66	mst	2,67	s	—	—
5	2,45	mst	2,46	mst	2,46	m	—	—	—	—
6	2,30	ms	2,31	ms	2,30	s	—	—	—	—
7	2,19	m	2,18	m	2,18	s	—	—	—	—
8	2,12	mst	2,11	mst	2,12	m	2,11	m	—	—
9	2,003	m	2,007	ms	2,004	s	—	—	—	—
10	1,927	ms	1,920	s	—	—	—	—	—	—
11	1,819	s	—	—	—	—	—	—	—	—
12	1,691	mst	1,685	mst	1,688	m	—	—	—	—
13	1,543	st	1,548	st	1,546	m	—	—	—	—
14	1,483	ms	—	—	—	—	—	—	—	—
15	1,368	m	1,369	m	—	—	—	—	—	—

I Ausgangsmaterial, Biotit von Ketilä, Impilahti, Finnland

II dasselbe 12 Stunden mit $\frac{1}{1}$ mol. Schwefelsäure im offenen System abgebaut

III „ 18 „ „ $\frac{1}{1}$ „ „ „ „ „ „

IV „ 24 „ „ $\frac{1}{1}$ „ „ „ „ „ „

V „ 48 „ „ $\frac{1}{1}$ „ „ „ „ „ „

¹⁾ Breiter verwaschener Ring, von amorpher Kieselsäure herrührend.

Die Ergebnisse der Röntgenuntersuchung sind in Tab. 6 zusammengestellt und in Abb. 6a—e graphisch dargestellt. Als Abszisse sind die $\log \sin \alpha$ -Werte (α = Glanzwinkel), als Ordinate die geschätzten Intensitäten aufgetragen.

Ein Vergleich der einzelnen Aufnahmen ergibt, daß bis zu einer Behandlungsdauer von 18 Stunden das Gitter des Biotits erhalten bleibt. Neue Minerale treten im Röntgendiagramm nicht auf. Beim

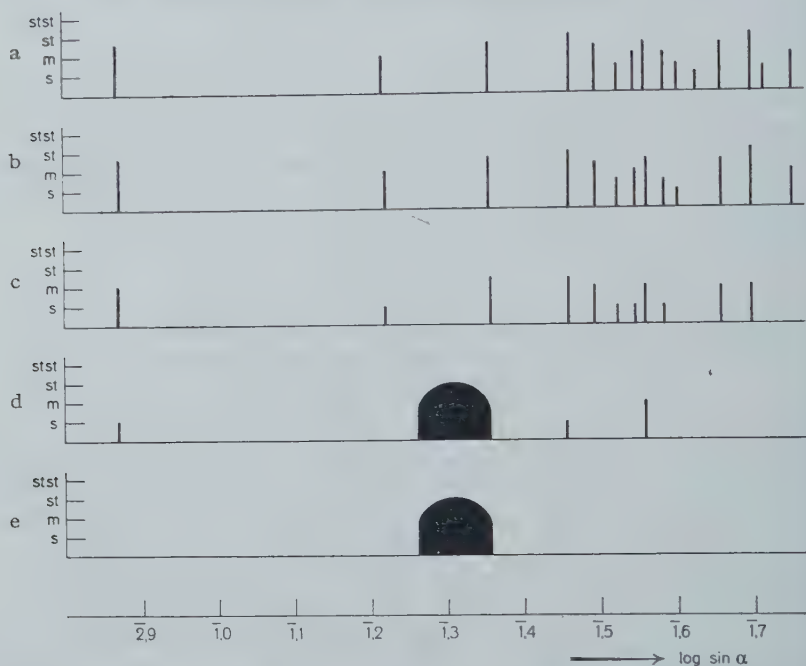


Abb. 6. Graphische Darstellung der Debye-Scherrer-Diagramme von verschiedenen stark abgebauten Biotiten. a) Ausgangsmaterial, Biotit von Ketilä, Impilahti, Finnland. — b) Dasselbe 12 Stunden mit $\frac{1}{1}$ mol. Schwefelsäure im offenen System abgebaut. — c) Dasselbe 18 Stunden mit $\frac{1}{1}$ mol. Schwefelsäure im offenen System abgebaut. — d) Dasselbe 24 Stunden mit $\frac{1}{1}$ mol. Schwefelsäure im offenen System abgebaut. — e) Dasselbe 48 Stunden mit $\frac{1}{1}$ mol. Schwefelsäure im offenen System abgebaut.

24stündigen Abbau tritt bereits bei ca. $3,9 \text{ \AA}$ ein breiter verwaschener Ring auf, der von der im Rückstand stark angereicherten Kieselsäure herrührt. Daneben sind noch einige schwache Biotitlinien zu beobachten. Beim 48stündigen Abbau sind auch letztere verschwunden. Es ist im Röntgendiagramm nur noch amorphe Kieselsäure nachweisbar.

Die Ergebnisse des Abbaus von Biotit mittels starker Säuren hoher Konzentration lassen sich kurz dahingehend zusammenfassen:

Das Gitter des Biotits wird durch starke Säuren restlos zerstört. Der Abbau der einzelnen Komponenten erfolgt nahezu gleichmäßig. Er beginnt am Rande der Blättchen und dringt von da aus allmählich ins Innere vor. Als Rückstand verbleibt amorphe Kieselsäure. Je stärker der Biotit abgebaut ist, d. h. je größer die Anreicherung von amorpher Kieselsäure im Rückstand ist, um so heller wird seine Farbe. Im Endzustand sieht der Rückstand rein weiß aus. Die äußere Form der ursprünglichen Glir. merblättchen bleibt erhalten.

b) Abbau des Biotits mittels Säuren niedriger Konzentration.

In den seltensten Fällen wird in der Natur beim Abbau des Biotits eine $\frac{1}{1}$ mol. Schwefelsäure zur Verfügung stehen. Die einwirkenden Lösungen sind im allgemeinen sehr schwach. Man könnte also den Einwand machen, daß der Abbau durch Einwirkung schwachsaurer Lösungen ganz anders verläuft. Es wäre demnach erforderlich gewesen, die gleichen Versuche wie oben mit $\frac{1}{10}$ mol., $\frac{1}{100}$ mol., $\frac{1}{1000}$ mol. Schwefelsäure durchzuführen. Dies würde jedoch sehr viel Zeit in Anspruch nehmen.

Es wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen. Der Biotit wurde in einer Kugelmühle naß gemahlen. Die zugesetzte Flüssigkeit hatte ein bestimmtes p_H . Nach jeweils 8 Stunden wurde der Inhalt der Kugelmühle ultrafiltriert und im Filtrat das p_H gemessen. Der Rückstand wurde wieder in die Kugelmühle gebracht und mit der gleichen Menge Flüssigkeit vom ursprünglichen p_H weitere 8 Stunden gemahlen usw. Die dabei gewonnenen Ergebnisse führen allerdings zu nicht so weitgehenden Folgerungen. Sie geben aber gewisse Anhaltspunkte über den Verlauf des Abbaus. Bei den p_H -Messungen muß man berücksichtigen, daß die Filtrate der einzelnen Teilversuche nur schwach gepufferte Lösungen darstellen. Es war also erforderlich, den Einfluß der Kohlensäure der Luft möglichst weitgehend auszuschalten. Dies gelingt innerhalb der sonst möglichen Fehlergrenzen, wenn man die die p_H -Messungen unmittelbar nach Unterbrechung des Mahlens durchführt.

Die p_H -Messungen wurden mittels Indikatoren nach der von J. M. Kolthoff [10] angegebenen Keil-Methode in etwas abgeänderter Form durchgeführt. Als Meßgefäße wurden zwei rechteckige Kuvetten aus planparallelen Glasplatten benutzt, die in ihrer Diagonale durch je eine Platte aus demselben Glas in zwei keilförmige Hälften geteilt waren. Die eine Kuvette war auf ihrer Längsseite mit einer Skala von 20 gleichen Teilstrichen versehen. Die eine keilförmige Hälfte dieser Kuvette wurde mit 1% iger Salzsäure, die andere mit 1% iger Natronlauge gefüllt. Die beiden keilförmigen Hälften der zweiten

Kuvette wurden mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt. Jede keilförmige Kuvettenhälfte wurde dann mit $0,2 \text{ cm}^3$ eines geeigneten Indikators versetzt. Die beiden Kuvetten, die in ihren Dimensionen gleich waren, wurden aufeinandergestellt. Mittels einer Schlitzblende konnte der Skalenteil abgelesen werden, bei dem im durchfallenden Licht Farbgleichheit zwischen Kuvette I und II herrschte. Die Skala, die vorher mittels geeigneter Pufferlösungen von bekanntem p_H für jeden der verwendeten Indikatoren geeicht wurde, ergab dann unmittelbar den p_H -Wert¹⁾ der zu untersuchenden Flüssigkeit.

Bei der Deutung der Meßergebnisse muß man berücksichtigen, daß die p_H -Werte Exponenten darstellen. Man darf aus diesem Grunde die p_H -Werte zweier aufeinanderfolgender Teilversuche nicht addieren und kann somit nicht ohne weiteres eine Abhängigkeit derselben von der Behandlungsdauer angeben. Nach Definition des p_H -Wertes ist

$$p_H = -\log c_H,$$

wobei c_H die Wasserstoffionenkonzentration bedeutet. Man kann also aus den p_H -Werten die Wasserstoffionenkonzentrationen ausrechnen.

Tabelle 7.

Einwirkung von Säuren geringer Konzentration auf Biotit.

a) mit Ausgangs- $p_H = 5,71$ in Kugelmühle gemahlen.

Einwirkungs- dauer	p_H	c'_H	Summe der c'_H
8 Std.	11,50	$19,50 \times 10^{-7}$	$19,5 \times 10^{-7}$
16 ..	11,48	$19,50 \times 10^{-7}$	$39,0 \times 10^{-7}$
24 ..	11,42	$19,50 \times 10^{-7}$	$58,5 \times 10^{-7}$
32 ..	11,34	$19,50 \times 10^{-7}$	$78,0 \times 10^{-7}$
40 ..	11,10	$19,50 \times 10^{-7}$	$97,5 \times 10^{-7}$
48 ..	10,80	$19,50 \times 10^{-7}$	$117,0 \times 10^{-7}$
56 ..	10,80	$19,50 \times 10^{-7}$	$136,5 \times 10^{-7}$
64 ..	10,80	$19,50 \times 10^{-7}$	$156,0 \times 10^{-7}$
72 ..	10,80	$19,50 \times 10^{-7}$	$175,5 \times 10^{-7}$
80 ..	10,80	$19,50 \times 10^{-7}$	$195,0 \times 10^{-7}$
88 ..	10,80	$19,50 \times 10^{-7}$	$214,5 \times 10^{-7}$
96 ..	10,80	$19,50 \times 10^{-7}$	$234,0 \times 10^{-7}$
104 ..	10,80	$19,50 \times 10^{-7}$	$253,5 \times 10^{-7}$
112 ..	10,68	$19,50 \times 10^{-7}$	$273,0 \times 10^{-7}$
120 ..	10,10	$19,50 \times 10^{-7}$	$292,5 \times 10^{-7}$
128 ..	9,10	$19,49 \times 10^{-7}$	$312,0 \times 10^{-7}$
136 ..	7,77	$19,48 \times 10^{-7}$	$331,5 \times 10^{-7}$
144 ..	6,86	$19,22 \times 10^{-7}$	$350,7 \times 10^{-7}$
152 ..	6,80	$17,91 \times 10^{-7}$	$368,6 \times 10^{-7}$
160 ..	6,80	$17,91 \times 10^{-7}$	$386,5 \times 10^{-7}$
168 ..	6,18	$12,89 \times 10^{-7}$	$399,4 \times 10^{-7}$

¹⁾ Eine ausführliche Beschreibung der Methode wird in einer besonderen Arbeit erfolgen.

Tabelle 7 (Fortsetzung).

b) mit Ausgangs- $p_H = 4,20$ in Kugelmühle gemahlen.

Behandlungs- dauer	p_H	c'_H	Summe der c'_H
8 Std.	8,23	$6,31 \times 10^{-5}$	$6,31 \times 10^{-5}$
16 „	8,23	$6,31 \times 10^{-5}$	$12,62 \times 10^{-5}$
24 „	8,20	$6,31 \times 10^{-5}$	$18,93 \times 10^{-5}$
32 „	8,13	$6,31 \times 10^{-5}$	$25,24 \times 10^{-5}$
40 „	7,98	$6,31 \times 10^{-5}$	$31,55 \times 10^{-5}$
48 „	7,90	$6,31 \times 10^{-5}$	$37,86 \times 10^{-5}$
56 „	7,90	$6,31 \times 10^{-5}$	$44,17 \times 10^{-5}$
64 „	7,30	$6,30 \times 10^{-5}$	$50,47 \times 10^{-5}$
72 „	7,21	$6,30 \times 10^{-5}$	$56,77 \times 10^{-5}$
80 „	7,14	$6,30 \times 10^{-5}$	$63,07 \times 10^{-5}$
88 „	7,10	$6,30 \times 10^{-5}$	$69,37 \times 10^{-5}$
96 „	6,81	$6,29 \times 10^{-5}$	$75,66 \times 10^{-5}$
104 „	6,71	$6,29 \times 10^{-5}$	$81,95 \times 10^{-5}$
112 „	6,30	$6,26 \times 10^{-5}$	$88,21 \times 10^{-5}$
120 „	6,25	$6,25 \times 10^{-5}$	$94,46 \times 10^{-5}$
128 „	6,12	$6,23 \times 10^{-5}$	$100,69 \times 10^{-5}$
136 „	5,80	$6,15 \times 10^{-5}$	$106,84 \times 10^{-5}$
144 „	5,71	$6,15 \times 10^{-5}$	$112,99 \times 10^{-5}$
152 „	5,60	$6,06 \times 10^{-5}$	$119,05 \times 10^{-5}$
160 „	5,50	$5,99 \times 10^{-5}$	$125,04 \times 10^{-5}$
168 „	5,25	$5,57 \times 10^{-5}$	$130,79 \times 10^{-5}$

c) mit Ausgangs- $p_H = 4,20$ in Schüttelmaschine geschüttelt.

Behandlungs- dauer	p_H	c'_H	Summe der c'_H
8 Std.	8,23	$6,31 \times 10^{-5}$	$6,31 \times 10^{-5}$
16 „	8,13	$6,31 \times 10^{-5}$	$12,62 \times 10^{-5}$
24 „	7,30	$6,30 \times 10^{-5}$	$18,92 \times 10^{-5}$
32 „	6,71	$6,29 \times 10^{-5}$	$25,21 \times 10^{-5}$
40 „	6,12	$6,23 \times 10^{-5}$	$31,44 \times 10^{-5}$
48 „	6,12	$6,23 \times 10^{-5}$	$37,67 \times 10^{-5}$
56 „	6,12	$6,23 \times 10^{-5}$	$43,90 \times 10^{-5}$
64 „	5,80	$6,15 \times 10^{-5}$	$50,05 \times 10^{-5}$
72 „	5,71	$6,11 \times 10^{-5}$	$56,16 \times 10^{-5}$
80 „	4,80	$4,72 \times 10^{-5}$	$60,88 \times 10^{-5}$
88 „	4,40	$2,33 \times 10^{-5}$	$63,21 \times 10^{-5}$
96 „	4,20	0	$63,21 \times 10^{-5}$

Mißt man z. B. ein $p_H = 11,5$, so berechnet sich daraus ein c_H -Wert von $3,163 \times 10^{-12}$, denn

$$\log (3,163 \times 10^{-12}) = 0,5 - 12 = -11,5.$$

Man erhält auf diese Weise einen für jeden Teilversuch charakteristischen c_H -Wert. Die Differenz dieser Werte mit der Wasserstoffionen-

konzentration der Ausgangsflüssigkeit ergibt eine Maßzahl für die in jedem Teilversuch beim Abbau verbrauchten H-Ionen. Diese Werte sollen mit c'_H bezeichnet werden. Sie lassen sich ohne weiteres addieren. Man kann somit eine Abhängigkeit der verbrauchten H-Ionen von der Behandlungsdauer angeben.

In der Tab. 7a—c sind die Ergebnisse für 3 Versuchsreihen zusammengestellt. In der ersten Versuchsreihe wurden nach der soeben beschriebenen Methode 50 g Biotit mit jeweils 200 cm³ einer Ausgangsflüssigkeit vom $p_H = 5,71$ in einer Kugelmühle gemahlen.

In der zweiten Versuchsreihe wurde unter sonst gleichen Bedingungen eine Ausgangsflüssigkeit vom $p_H = 4,2$ gewählt. Zum Vergleich wurde in der dritten Versuchsreihe die gleiche Menge Biotit mit einem Ausgangs- $p_H = 4,2$ in einem geräumigen Kolben mittels einer Schüttelmaschine gut durchgeschüttelt.

Man erkennt aus Tab. 7, daß der Abbau in der ersten und zweiten Versuchsreihe nahezu linear verläuft. Die qualitative Analyse der Filtrate ergab, daß, ebenso wie beim Abbau mit Säuren hoher Konzentration, alle in der Ausgangssubstanz vorhandenen Bestandteile im Filtrat nachweisbar sind. Eine quantitative Untersuchung konnte infolge der geringen Mengen der in Lösung gegangenen Bestandteile nicht durchgeführt werden. Es ist aus diesem Grunde auch noch nicht möglich, eine einwandfreie Deutung über den Mechanismus des Abbaus unter diesen Bedingungen zu geben. Eine Fortführung und Erweiterung dieser Versuche ist geplant. Ein Vergleich der ersten und zweiten Versuchsreihe läßt jedoch schon erkennen, daß die Geschwindigkeit des Abbaus abhängig ist von der Konzentration der Säure. Bei Verwendung einer Flüssigkeit vom $p_H = 4,2$ ist der Abbau unter sonst gleichen Bedingungen nach 8 Stunden weiter fortgeschritten als bei Verwendung einer Flüssigkeit vom $p_H = 5,71$ in 128 Stunden.

Vergleicht man die zweite und dritte Versuchsreihe miteinander, so erkennt man sehr deutlich den Einfluß des Mahlens. Letzteres schafft dauernd neue Oberflächen und fördert somit den Abbau ganz wesentlich. Das Schütteln allein genügt nicht, um den Abbau möglichst weit zu treiben. Es stellt sich nach den bisherigen Erfahrungen sehr bald eine Hemmung ein, die wahrscheinlich durch verbleibende Kieselsäure bedingt ist.

c) Einwirkung von alkalischen Lösungen auf Biotit.

Die bisher bekannten Untersuchungen über den Abbau des Biotits beschränken sich ausschließlich auf die Verwendung saurer Lösungen als Abbauflüssigkeiten. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß bei

Abbauprozessen in der Natur auch alkalische Lösungen eine gewisse Rolle spielen. Als weitere Aufgabe wäre also das Verhalten des Biotits gegenüber alkalischen Lösungen zu prüfen. Quantitative Untersuchungen liegen auf diesem Gebiete noch nicht vor. Die von mir durchgeführten qualitativen Versuche erstrecken sich nur auf die Einwirkung von $\frac{1}{1}$ n Natronlauge auf Biotit. Hierbei zeigte sich, daß bei kurzer Behandlungsdauer an den einzelnen Biotitblättchen keinerlei Veränderung zu beobachten ist. Erst nach monatelangem Stehen tritt allmählich auf der Oberfläche ein zunächst dunkelgrüner feiner Überzug auf, der schließlich in einen dünnen rotbraunen Belag von wahrscheinlich Eisenhydroxyd übergeht.

In den Sedimenten werden nicht selten Biotite mit derartigen feinen Eisenhydroxydhäutchen angetroffen. Aber auch andere Minerale wie Quarz und Feldspat zeigen ähnliche Erscheinungen. Carl W. Correns und O. E. Radczewsky [2] konnten diese Erscheinungen besonders an Mineralen beobachten, die aus Wüstengebieten stammten. Es ist somit nicht gesagt, daß alle Biotite mit derartigen Überzügen im Sediment durch alkalischen Abbau entstanden sind.

II. Thermischer Abbau von Biotit.

Neben dem chemischen Abbau dürfte auch der thermische Abbau beim Biotit eine erhebliche Rolle spielen. Aus den kristallstrukturellen Untersuchungen [11] wissen wir, daß das Wasser beim Glimmer in Form von OH-Ionen im Gitter gebunden ist. Es ist also zu erwarten, daß ähnlich wie beim Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit bei einer bestimmten Temperatur eine Änderung in den optischen Eigenschaften auftritt. F. Rinne [6] hat gezeigt, daß Biotit auf 1000° erhitzt, erhebliche optische Eigenschaftsänderungen aufweist. Besonders hervorstechend ist, daß der vorher nahezu einachsige Biotit nach Erhitzen auf 1000° deutlich zweiachsig geworden ist. Der Achsenwinkel kann bis zu $2 E = 82^{\circ}$ für Na-Licht steigen. Außerdem wird eine starke Dispersion der optischen Achsen $r < b_l$ und starker Pleochroismus beobachtet. Da der Vorgang in reduzierender Atmosphäre rückgängig gemacht werden kann, schreibt F. Rinne die Änderung der optischen Eigenschaften einem Oxydationsvorgang zu.

Von besonderem Interesse war es, den Verlauf der Lichtbrechung in der Blättchenebene mit steigender Temperatur zu verfolgen. Als Vorversuch wurde zunächst ein Granit von Demitz in Sachsen im elektrischen Ofen erhitzt. Hierbei zeigte sich, daß bei ca. 450° eine merkliche Auflockerung im Gesteinsgefüge eintritt. Das vorher feste Gestein wird mürbe und bröckelig, die Biotite erhalten einen auffallend hohen Glanz und haben bei ca. 500° metallisches Aussehen

bekommen. Sie sind dunkelgoldgelb bis kupferfarben geworden. Die Lichtbrechung ist gestiegen und der Achsenwinkel ist größer geworden.

Im Anschluß daran wurden quantitative Versuche mit dem als Ausgangsmaterial benutzten Biotit von Ketilä, Impilahti, Finnland, ferner mit dem gleichen Biotit, der vorher 12 Stunden im geschlossenen System, 12 Stunden im offenen System und 24 Stunden im offenen System abgebaut war, durchgeführt. Die entsprechenden Substanzen wurden im elektrischen Ofen in einer CO_2 -Atmosphäre erhitzt. Die neutrale Atmosphäre war erforderlich, da sich sonst, wahrscheinlich infolge zu rascher Oxydation, eine oberflächliche Ausscheidung von Eisenoxiden bildete, die die einzelnen Biotitblättchen opak werden ließ und damit eine genaue optische Bestimmung verhinderte. In bestimmten Temperaturintervallen wurde die Lichtbrechung gemessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 8 zusammengestellt und in Abb. 7 graphisch wiedergegeben.

Tabelle 8.

Änderung der Lichtbrechung mit der Temperatur bei verschieden stark chemisch abgebauten Biotiten.

Temp.	Lichtbrechung in der Blättchenebene f. Na-D			
	I	II	III	IV
0°	1,650 ± 0,003	1,625 ± 0,003	1,500 ± 0,003	1,432 ± 0,003
50°	1,650 ± 0,003	1,626 ± 0,003	1,505 ± 0,003	1,437 ± 0,003
100°	1,650 ± 0,003	1,627 ± 0,003	1,510 ± 0,003	1,443 ± 0,003
150°	1,650 ± 0,003	1,627 ± 0,003	1,515 ± 0,003	1,448 ± 0,003
200°	1,650 ± 0,003	1,628 ± 0,003	1,522 ± 0,003	1,486 ± 0,003
250°	1,650 ± 0,003	1,629 ± 0,003	1,528 ± 0,003	1,496 ± 0,003
300°	1,650 ± 0,003	1,630 ± 0,003	1,574 ± 0,003	1,497 ± 0,003
350°	1,651 ± 0,003	1,634 ± 0,003	1,615 ± 0,003	1,498 ± 0,003
400°	1,651 ± 0,003	1,685 ± 0,003	1,632 ± 0,003	1,498 ± 0,003
450°	1,652 ± 0,003	1,728 ± 0,003	1,636 ± 0,003	1,498 ± 0,003
500°	1,690 ± 0,003	1,746 ± 0,003	1,637 ± 0,003	1,499 ± 0,003
550°	1,758 ± 0,003	1,756 ± 0,003	1,637 ± 0,003	1,499 ± 0,003
600°	1,800 ± 0,003	1,761 ± 0,003	1,637 ± 0,003	1,500 ± 0,003
650°	1,817 ± 0,003	1,762 ± 0,003	1,637 ± 0,003	1,500 ± 0,003
700°	1,823 ± 0,003	1,762 ± 0,003	1,637 ± 0,003	1,501 ± 0,003
750°	1,823 ± 0,003	1,762 ± 0,003	1,637 ± 0,003	1,502 ± 0,003
800°	1,823 ± 0,003	1,762 ± 0,003	1,637 ± 0,003	1,502 ± 0,003

I Ausgangsmaterial, Biotit von Ketilä, Impilahti, Finnland

II dasselbe 12 Stunden im geschlossenen System chemisch abgebaut

III „ 12 „ „ „ offenen „ „ „

IV „ 24 „ „ „ „ „ „ „

Die Lichtbrechung wurde nach der Einbettungsmethode bestimmt. Als Einbettungsmittel wurden benutzt:

für

$n > 1,700$: Piperin-Arsentrijodid-Antimontrijodid-Schmelzen,

für

$1,700 > n > 1,658$: ein Gemisch von α -Bromnaphthalin und Methylennjodid,

für

$1,658 > n > 1,468$: ein Gemisch von Olivenöl und α -Bromnaphthalin,

für

$n < 1,468$: ein Gemisch von Paraldehyd und Olivenöl.

Aus den in Abb. 7 wiedergegebenen Kurven erkennt man, daß alle vier untersuchten Proben innerhalb bestimmter Temperaturbereiche einen Anstieg in der Lichtbrechung zeigen. Die Größe des Anstiegs in der Lichtbrechung ist abhängig von dem Grad des vorher erfolgten chemischen Abbaus. Die Temperatur, bei der der Anstieg erfolgt, ist ebenfalls abhängig vom Grad der Bleichung. Auch die Farbe der dabei entstehenden Produkte hängt vom chemischen Abbau ab. Sie ändert sich von dunkelgoldgelb bis kupferfarbig im ersten Falle über verschieden getöntes Goldgelb im zweiten und dritten Falle bis hellgoldgelb mit weißen Rändern im vierten Falle. Das Endprodukt des chemischen Abbaus ändert seine rein weiße Farbe beim Erhitzen überhaupt nicht. Mit dem Ansteigen

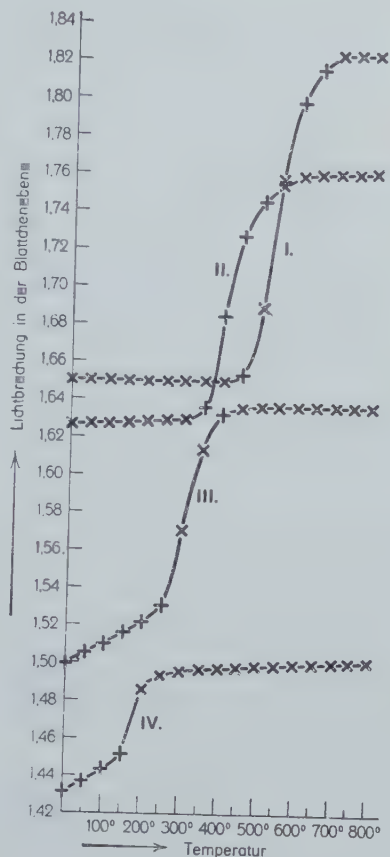


Abb. 7. Änderung der Lichtbrechung mit der Temperatur bei verschieden stark chemisch abgebauten (gebleichten) Biotiten. I Ausgangsmaterial, Biotit, Ketilä, Impilahti, Finnland. — II Dasselbe 12 Stunden im geschlossenen System chemisch abgebaut. — III Dasselbe 12 Stunden im offenen System chemisch abgebaut. — IV Dasselbe 24 Stunden im offenen System chemisch abgebaut.

der Lichtbrechung ist gleichzeitig ein Wachsen des Achsenwinkels, sowie eine erhöhte Dispersion der optischen Achsen verbunden. Die beim thermischen Abbau entstehenden Produkte sind identisch mit den in der Natur vorkommenden goldgelben Katzensgoldglimmern.

Es war in diesem Zusammenhang wichtig, zu untersuchen, inwieweit beim thermischen Abbau auch eine Änderung des Gitters erfolgt. Zu diesem Zwecke wurden die Endprodukte des thermischen Abbaus röntgenographisch nach der Debye-Scherrer-Methode untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 9 zusammengestellt und in Abb. 8a—f graphisch wiedergegeben.

Man erkennt daraus, daß im allgemeinen das Gitter erhalten bleibt, denn es treten dieselben Interferenzen auf. Die gittermäßigen Änderungen, die sich bei aufmerksamer Betrachtung aus den röntgenographischen Untersuchungen vielleicht herauslesen lassen, sind so geringfügig, daß die Debye-Scherrer-Methode nicht ausreicht, um sie mit Sicherheit festzustellen. Eine ausführliche kristallstrukturelle Untersuchung, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurde,

Tabelle 9.

Zusammenstellung der d_{hkl} -Werte und der Intensitäten von chemisch und thermisch verschieden stark abgebautem Biotit.

Nr.	I		II		III		IV		V		VI	
	d_{hkl}	Int.	d_{hkl}	Int.	d_{hkl}	Int.	d_{hkl}	Int.	d_{hkl}	Int.	d_{hkl}	Int.
I	10,35	st	10,10	st	10,23	st	10,10	st	10,30	s	10,10	s
2	4,64	m	4,50	ms	4,59	ms	4,37	m	—	—	—	—
2a ¹⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	3,90	st	3,90	st
3	3,36	mst	3,31	mst	3,37	mst	3,34	st	—	—	—	—
4	2,65	st	2,60	mst	2,67	st	2,64	mst	2,67	s	2,62	s
5	2,45	mst	2,40	m	2,46	mst	2,42	m	—	—	—	—
6	2,30	ms	—	—	2,31	ms	—	—	—	—	—	—
7	2,19	m	2,14	st	2,18	m	2,17	m	—	—	—	—
8	2,12	mst	2,01	s	2,11	mst	2,01	ms	2,11	m	2,04	s
9	2,003	m	1,963	s	2,007	ms	—	—	—	—	—	—
10	1,927	ms	1,868	s	1,920	s	—	—	—	—	—	—
11	1,819	s	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	1,691	mst	1,652	m	1,685	mst	1,657	mst	—	—	—	—
13	1,543	st	1,518	mst	1,548	st	1,527	st	—	—	—	—
14	1,483	ms	1,479	s	—	—	1,479	s	—	—	—	—
15	1,368	m	1,352	s	1,369	m	1,362	s	—	—	—	—

I Ausgangsmaterial, Biotit von Ketilä, Impilahti, Finnland

II dasselbe thermisch abgebaut

III 12 Stunden mit $\frac{1}{1}$ mol. Schwefelsäure im offenen System abgebauter Biotit von Ketilä, Impilahti, Finnland

IV dasselbe thermisch abgebaut

V 24 Stunden mit $\frac{1}{1}$ mol. Schwefelsäure im offenen System abgebauter Biotit von Ketilä, Impilahti, Finnland

VI dasselbe thermisch abgebaut

¹⁾ Vgl. Anm. I, S. 319.

wird sicherlich weiteren Aufschluß über die Art des Umbaues beim thermischen Abbau ergeben.

Der thermische Abbau führt zu den umgebauten Biotiten von goldgelber Farbe verschiedener Intensität, die sich mit den in der

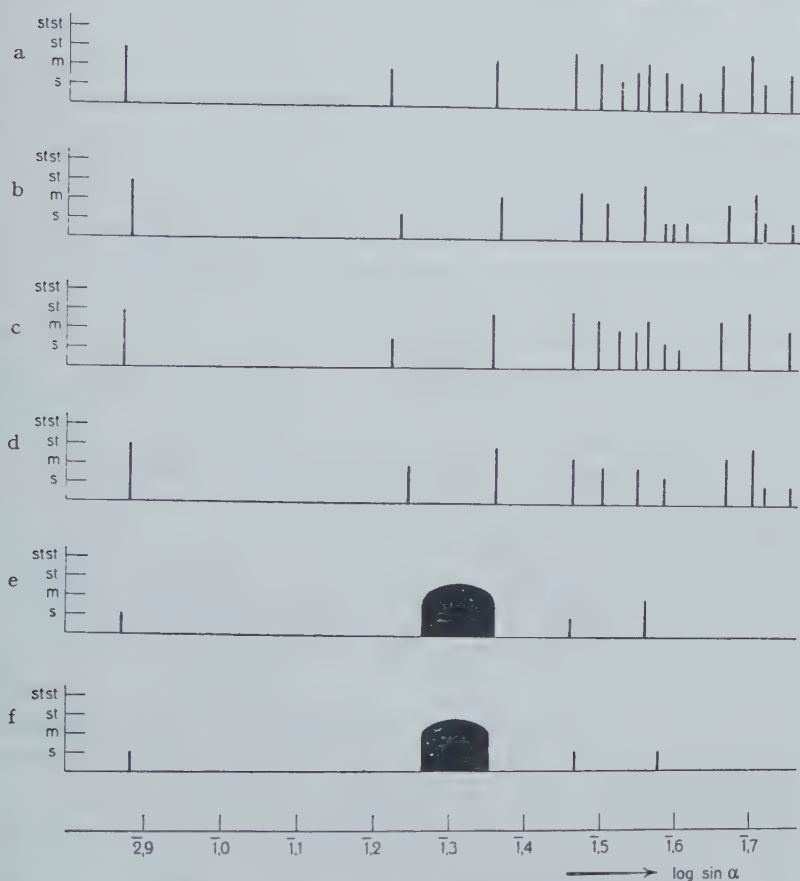


Abb. 8. Graphische Darstellung der Röntgeninterferenzen von thermisch abgebautem Biotit verschiedener Bleichungsstadien. a) Ausgangsmaterial, Biotit von Ketilä, Impilahti, Finnland. — b) Dasselbe thermisch abgebaut. — c) 12 Stunden mit $\frac{1}{1}$ mol. Schwefelsäure im offenen System abgebauter Biotit von Ketilä, Impilahti, Finnland. — d) Dasselbe thermisch abgebaut. — e) 24 Stunden mit $\frac{1}{1}$ mol. Schwefelsäure im offenen System abgebauter Biotit von Ketilä, Impilahti, Finnland. — f) Dasselbe thermisch abgebaut.

Natur vorkommenden Produkten gleicher Art in Übereinstimmung bringen lassen. Die Umwandlungstemperatur ist dabei abhängig von der vorher erfolgten Bleichung. Je stärker der Biotit chemisch abgebaut wurde, um so niedriger liegt seine Umwandlungstemperatur.

Zusammenfassung und Anwendung der Ergebnisse auf die Mineralbestimmung in den Sedimenten.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen:

1. Der Abbau mittels saurer Lösungen führt zu den „gebleichten Biotiten“, die in der Natur sehr weit verbreitet sind. Er erfolgt derart, daß das Gitter des Biotits gleichmäßig zerstört wird, ohne daß sich bestimmte Bestandteile bevorzugt aus dem Verband lösen. Als Rückstand bleibt amorphe Kieselsäure. Die Konzentration der Säure ist aller Wahrscheinlichkeit nach nur für die Dauer, nicht aber für den Mechanismus des Abbaus verantwortlich. Beim Abbau mit Säuren sehr geringer Konzentration kann über den Mechanismus noch nicht viel ausgesagt werden. Die Versuche sollen noch weiter ausgebaut werden.

2. Der Abbau mittels alkalischer Lösungen führt zu Produkten mit dünnen Überzügen von Eisenhydroxyd. Auch derartige Erscheinungen werden in den Sedimenten beobachtet. Damit soll allerdings nicht gesagt sein, daß diese Beobachtungen immer ihre Ursache im alkalischen Abbau haben.

3. Der thermische Abbau ist nach den bisherigen Erfahrungen als ein Umbau zu betrachten, der zu den deutlich zweiachsigen Biotiten mit metallischem Glanz führt. Die Temperatur, bei der der Umbau beginnt, ist abhängig von dem vorher erfolgten chemischen Abbau (von der Bleichung).

Es dürfte damit, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, gelungen sein, durch Abbau die wichtigsten in den Sedimenten auftretenden Abbauprodukte des Biotits rekonstruiert zu haben.

Eine Entstehung von Tonmineralen aus Biotit auf direktem Wege durch einfachen Abbau ist nach den angeführten Untersuchungen nicht sehr wahrscheinlich.

Für die Bestimmung solcher Abbauprodukte in den Sedimenten ergeben sich aus den angeführten Untersuchungen wichtige Hinweise, die im folgenden kurz zusammengefaßt werden sollen. Da die Lichtbrechung sich in der Gesamtheit der möglichen Ab- und Umbauprodukte über ein sehr weites Gebiet (1,43—1,82) erstrecken kann, bietet sie für die mikroskopische Bestimmung keinen sicheren Anhaltspunkt. Man muß also noch andere Beobachtungen mit heranziehen. Hier ist es zunächst die äußere Gestalt. Der Biotit tritt auch in allen seinen Abbauprodukten blättchenförmig auf und ist innerhalb gewisser Abbaugebiete leicht mit Kaolinit, Halloysit und Muskowit zu ver-

wechseln. Vom Muskowit und Kaolinit unterscheidet er sich, wenn er nur chemisch abgebaut ist, dadurch, daß Muskowit und Kaolinit in der Blättchenebene deutliche Doppelbrechung zeigen; der abgebaute Biotit erscheint dagegen in der Blättchenebene isotrop. Ist der Biotit so weit abgebaut, daß er keine Eigenfarbe mehr zeigt, dann ist die Lichtbrechung aber bereits auch weit unter die des Muskowits gesunken. Vom Halloysit der ebenfalls isotrop ist, kann man ihn an Hand des Achsenbildes unterscheiden. Der abgebaute Biotit liefert im Gebiet der Lichtbrechung des Halloysits selbst bei sehr kleinen Korngrößen immer noch ein Achsenbild, der Halloysit dagegen nicht. Ist der Biotit auch gleichzeitig thermisch abgebaut, so ist er leicht an Hand der Farbe zu erkennen. Vom Montmorillonit und Nontronit unterscheidet er sich dadurch, daß erstere im Sediment immer aggregatische Doppelbrechung zeigen. Mit den Mineralen der Chloritgruppe kann er ebenfalls nur schwer verwechselt werden, da bei diesen in der Blättchenebene eine deutliche Doppelbrechung zu beobachten ist. Die mikroskopische Bestimmung des Biotits und seiner Abbauprodukte im Sediment bietet danach keine wesentlichen Schwierigkeiten.

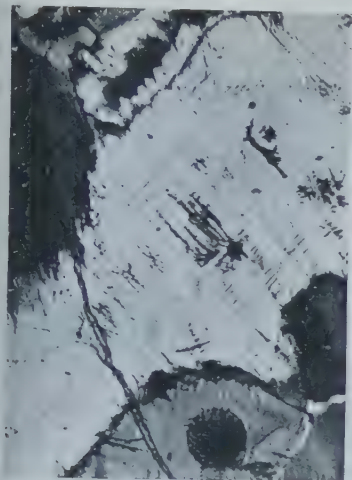
Anders ist es mit der röntgenographischen Bestimmung in den feinsten Fraktionen. Da die Abbauprodukte des Biotits dasselbe Röntgendiagramm liefern wie das frische Material, kann man nicht mehr feststellen, ob und inwieweit Abbauprodukte vorliegen. Bei der mengenmäßigen Schätzung der Komponenten kann sogar insofern ein direkter Fehler unterlaufen, als bei sehr weitgehend abgebauten Biotiten eine starke Anreicherung an amorpher Kieselsäure vorhanden ist, die eine Schwächung der Linien und damit die Schätzung einer zu geringen Menge an Biotit bedingt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Mineralogisch-Geologischen Institut der Universität Rostock durchgeführt. Ich möchte daher nicht versäumen, dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. Carl W. Correns, für das Interesse und die wohlwollende Unterstützung durch Anschaffung apparativer Hilfsmittel bestens zu danken.

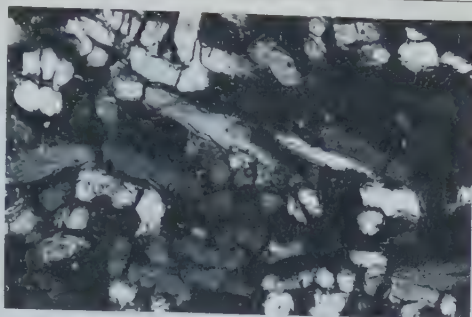
Literaturverzeichnis.

- (1) E. Blanck, J. Landw. 60, 97—110, 1912. — (2) Carl W. Correns, Wissenschaftliche Ergebnisse der Deutschen Atlantischen Expedition 1925 bis 1927 Bd. III, De Gruyter, Berlin und Leipzig 1935 und 1936 mit Beiträgen von V. Leinz und O. E. Radczewski. — Derselbe, Naturwiss. 24, 117—124, 1936. — Derselbe, Mitt. d. Mecklenburg. Geol. Landesanstalt N. F. 8, H. 23, 57—60, 1936. — F. K. Schlünz, Chemie der Erde 8, 167—185, 1933; 504—506, 1933; 10, 116—125, 1935. — Carl W. Correns und F. K. Schlünz, Z. Pflanzen-

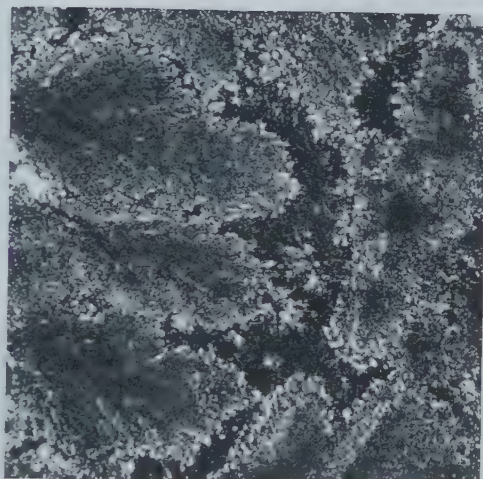
ernährung, Düngung und Bodenkunde 44, 316—326, 1936. — W. v. Engelhardt, Chemie der Erde 11, 17—37, 1937. — (3) W. B. Schmidt, Min. u. petrogr. Mitt. (Tschermak) IV, 1—42, 1881. — (4) F. W. Clarke und E. Schneider, Amer. J. med. Sci. 40, 303—312, 405—415, 452—457, 1890. — (5) E. Zschimmer, Diss. Jena 1898. — (6) K. D. Glinka, Trav. de la Soc. des Naturalistes de St. Petersbourg, 1906. — (7) O. Dreibrodt, Diss. Leipzig 1912. — F. Rinne, Berichte der Math. Phys. Kl. d. Sächs. Akad. d. Wiss. Leipzig LXIII Bd. 441, 1911. — Derselbe, Berichte der Math. Phys. Kl. d. Sächs. Akad. d. Wiss. 76, 1—11, 1924. — (8) V. M. Goldschmidt und E. Johnson, Norges Geologiska Undersökelse Nr. 108, 1922. — (9) F. H. Norton, Amer. Mineralog. 22, 1—14, 1937. — (10) I. M. Kolthoff, Gebrauch von Farbindikatoren, 3. Aufl., Verl. Springer, Berlin 1926. — (11) L. Pauling, Nat. Acad. Sci. 16, 123, 1930. — W. W. Jackson und J. West, Z. Krist. 76, 211—227, 931.



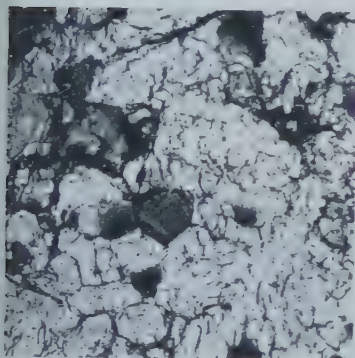
1



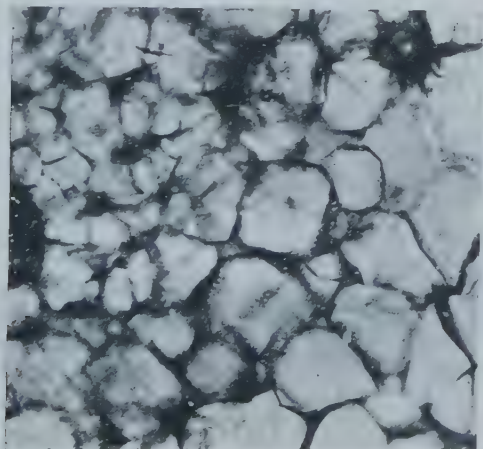
2



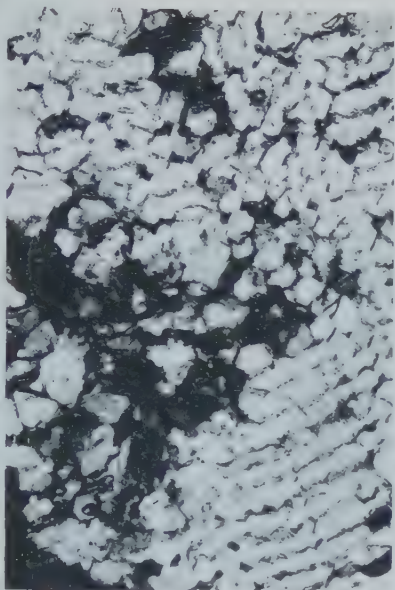
3



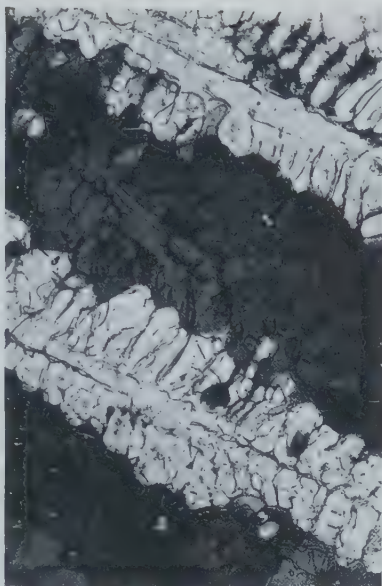
4



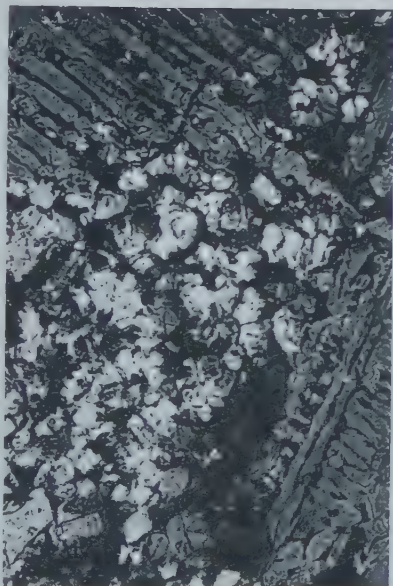
5



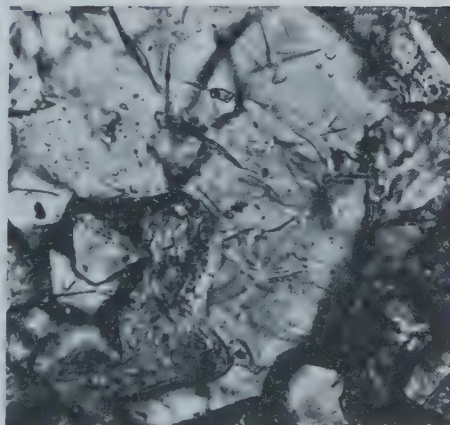
6



7



8



9

Untersuchungen am Schlick der Mangroveküste Brasiliens.

Von Dr.-Ing. Friedrich W. Freise, Rio de Janeiro.

Die im folgenden vorgelegten Tatsachen wurden an dem Küstenteil Brasiliens zwischen dem S-Zipfel von Bahia bis zur N-Grenze von Sta. Catharina, d. h. zwischen dem 16. und 26. Grad südl. Br., gesammelt. Die Untersuchungen betreffen die physikalische und chemische Beschaffenheit der hinter den Dünsäumen im Bereich der die Wasserläufe landeinwärts begleitenden Flutgebiete sich ablagernden Schlicke, dem typischen Vegetationsgebiet der „Mangroven“¹⁾; hierbei wird die ursprüngliche Beschaffenheit des Sedimentes, die Reihe der sich an diesem vollziehenden Veränderungen und das im Laufe der Zeit umgewandelte Sediment untersucht. Auf eingehende Erörterung geologischer Fragen wurde verzichtet angesichts der ansehnlichen Vorarbeiten für diesen Gegenstand²⁾. Einige Bemerkungen mehr geographischer Natur werden vorausgeschickt.

Der untersuchte Küstenteil ist sehr stark von Wasserläufen durchbrochen³⁾ und selbst die kleinsten dieser Rinnsale haben sehr breite Mündungstrichter. Fast alle Wasserläufe mäandrieren ausgiebig in den nur wenig über ihr Hochwasser hinausreichenden Alluvialebenen. Der mittlere Unterschied zwischen Flut und Ebbe (Tidenhub) kann zu 1,25 m angegeben werden, für die kleineren Wasserläufe beträgt der Flutbereich 12—18 km, bei steilerem Gefälle des Unterlaufes auch nur 3—5 km; die aus ausgedehnten Alluvialebenen heraustretenden Flüsse Mucury, Itaúnas, São Matheus, Benevente (Staat Espirito Santo), Macahé, São João (Staat Rio de Janeiro) und Iguape (Staat São Paulo) haben Flutbereiche von 20—30 km.

Die für diese Abhandlung untersuchten Sedimente, Schlicke, sind die zum größten Teil beim Stillstande des Hochwassers, zum

¹⁾ Die brasilianische Bezeichnung der Vegetationsglieder ist allgemein Mangue, die des Vegetationsgebietes Manguesal.

²⁾ S. Lit. [1] mit weiterführendem Schrifttum.

³⁾ Durchschnittlich kommt auf je 800 m ein stetiger Wasserlauf, in der Bucht von Rio de Janeiro sogar auf je 280 m Küstenlänge.

geringeren Teil bei zurücklaufendem Ebbestrom niedergelegten Mischungen aus vom Flutstrom heraufgebrachten bereits vom Meer bearbeiteten Schweben aus Strand- und Küstenerosion mit erstmalig von fließenden Gewässern herangeführten Schweben aus Inlandserosion oder/und chemischer Verwitterung.

Das freie Oberflächenwasser des Meeres, z. B. das der überstürzenden Wellenköpfe einige Dutzend Meter vom Strande entfernt, ist sehr arm an Schweb: 10—15 g/cbm sind im beobachteten Gebiet schon selten. Das sich auf dem ansteigenden Meeresboden heranwühlende Wasser kann bis 150 g/cbm Schweb führen, Stillwasser, welches bei niedrigem Flußwasserstande über detritusbedeckten Flußrändern langsam hinaufgewandert ist, enthält nicht selten Schwebmengen, welche an 1,5 % des Wassergewichtes heranreichen. Die Ladung der Flüsse mit Sinkstoffen ist um so größer¹⁾, je mehr das entwässerte Gebiet seiner natürlichen Bedeckung mit Vegetation entblößt worden ist; in geschlossenen Urwäldern findet keine nennenswerte offene Bodenwegführung statt, hier vollzieht sich die Abtragung vielmehr durch die verschiedenen Formen des „unterirdischen Erdfließens“, unter welchen die durch „Schwarzwässer“ hervorgerufene im Vordergrund steht²⁾. Solche Urwaldflüsse führen im Gebiet dieser Untersuchung in der Trockenzeit (außer den hier nicht in Frage kommenden in Lösung befindlichen Produkten der Gesteinszerstörung) 1—5 g Schweb je Kubikmeter, in der Mitte der Regenzeit zwischen 12 und 35 g/cbm. Flüsse in durchaus vegetationsentblößten Gebieten bringen während der Trockenzeit zwar nur 2—8 g/cbm, in der Mitte der Regenzeit aber 250—3500 g Schweb im Kubikmeter.

Zur Zeit der Ablage ist der Schlick des hier betrachteten Küstenteiles von Brasilien graugelb bis gelbrot; der rote Farbeinschlag ist um so stärker, je mehr Masse aus chemischer Verwitterung unter geschlossener Urwalddecke im Verhältnis zu Masse aus mechanischer Gesteinszerstörung niedergeschlagen worden ist. Beim Reiben in der Hand erscheint er durchaus glatt, seifig; der Geruch ist tonig mit dem bezeichnenden Nebengeruch nach Tang oder dgl., der Geschmack ist salzig-bitter. Ein in der Hand geformter Ballen ganz frischen Schlicks zerfällt alsbald zu einem dünnen Kuchen ohne einen meßbaren Böschungswinkel. Neuschlick dieser Beschaffenheit hat, bei 105—110° getrocknet, ein spez. Gew. von 1,55—1,785 (20°/4°).

Soll ein richtiges Bild von der Korngrößenverteilung im frischesten Neuschlick erhalten werden, so darf dieser nicht vorher trocknen; am besten geeignet zur Ermittlung ist der Sedimentier-

¹⁾ S. Lit. [2, 3].

²⁾ S. Lit. [4].

apparat nach Wiegner; durch organische schwimmende Substanz stark verunreinigtes Meerwasser wird zuerst durch ein Sieb gegeben (von Verf. benutzt: Sieb mit Gewebe Nr. 24 nach DIN 1771) zwecks Zurückhaltung der groben Schwimmkörper. Die Umrechnung der aus der Apparatbeobachtung gegebenen Sedimentierzeitkurve auf Korngrößen ergab Zahlen wie sie Tabelle 1 zusammenstellt. Einige später noch mit dem Atterberg-Apparate und wochenlang sorgfältigst von Meerwasser befreitem Schlick vorgenommene Untersuchungen auf die Verteilung der Korngrößen ergab die weiterhin in der 1. Tabelle stehenden Anteilszahlen; ihre gute Übereinstimmung mit dem durch die Wiegnersche Vorrichtung nebst Umrechnungen gewonnenen beweist (dem Verf. wenigstens) die Nichtnotwendigkeit eines größeren Zeitaufwandes.

Chemischer Untersuchung wurden unterworfen: die Kornsortimente über 0,2 mm Durchmesser, die nach deren Abtrennung auf

Tabelle 1.
Korngrößen-Verteilung innerhalb der Schlicke.

Korngrößen	Misch-Schlicke, aus Meerwasser- und Flußfracht:							Reine Meerwasserschwebe		
	aus geschlossenem Urwaldgebiete		aus z. T. gleichetem Waldgebiete			aus Gras-kamp z. T. vegetationslos		A	B	C ¹⁾
web g/cbm reszeit ²⁾	3,00 MT	30,00 MR	3,50 MT	110,0 MR	225,0 ER	4,85 MT	2550,0 MR	15,0 —	23,0 —	25,5 —
über 0,2 mm (W)	3,5	3,8	4,4	6,5	10,8	3,6	16,8	13,7	6,5	2,9
(A)	3,5	4,0	4,5	7,0	12,0	4,0	18,0	14,2	6,6	3,1
0,2—0,06 mm (W)	5,2	6,6	7,2	11,5	14,4	6,4	15,0	8,5	10,7	4,4
(A)	5,5	6,8	7,5	11,8	14,8	7,0	15,6	8,8	11,2	4,9
0,06—0,03 mm (W)	8,5	8,1	10,1	7,1	7,9	9,5	5,5	5,5	12,3	8,0
(A)	8,0	7,5	10,0	6,7	7,7	10,0	6,1	5,9	11,9	7,8
0,03—0,006 mm (W)	10,8	11,5	9,6	6,6	12,8	21,7	10,9	14,4	5,5	8,7
(A)	11,2	11,2	10,4	7,1	13,3	22,5	11,7	15,3	6,5	9,4
0,006—0,003 mm (W)	21,5	18,5	22,1	24,5	21,6	23,3	20,8	24,4	23,5	20,5
(A)	21,5	18,2	22,4	23,8	22,1	23,0	21,3	24,6	23,1	21,1
unter 0,003 mm (W)	50,5	51,5	46,6	43,8	32,5	35,5	31,0	33,5	41,5	55,5
(A)	50,3	52,3	45,2	43,6	30,1	33,5	27,3	31,2	40,7	53,7
%	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

B. Die Zahlen sind Durchschnittszahlen, jedesmal aus mindestens 12 Proben genommen, deren Äußerstwerte nicht mehr als $\pm 5\%$ auseinanderklafften.

¹⁾ A Granitküste, B Sandsteinküste, C Tonkliff.

²⁾ MT Mitte Trockenzeit, MR Mitte Regenzeit, ER Ende Regenzeit; (W) Bestimmung Wiegner, (A) Bestimmung nach Atterberg.

Tabelle 2.
Chemische Zusammensetzung der Schlickfraktionen.

	Gröberes also, 2 mm	Nach Beseitigung des Gröberen	
		auf Sieb 50 gebliebenes	durch Sieb 50 gegangenes
SiO ₂ . . .	53,63	54,68	56,44
Al ₂ O ₃ . . .	15,47	17,62	18,55
TiO ₂ . . .	Spur	Spuren	0,02
Fe ₂ O ₃ . . .	3,79	3,66	3,70
FeO . . .	1,85	1,66	1,59
MnO . . .	Spur	Spur	0,04
MgO . . .	5,59	4,82	3,10
CaO . . .	6,42	6,46	6,29
Na ₂ O . . .	2,83	2,54	2,11
K ₂ O . . .	3,46	2,88	2,33
SO ₃ . . .	Spur	Spur	0,03
P ₂ O ₅ . . .	0,53	0,64	0,69
CO ₂ . . .	6,31	4,97	4,95
	99,88	99,93	99,84
NB. Mittelwerte aus 22 Analysen in jeder Gruppe; Abweichungen vom Mittelwert rd. 4 %.			

dem (DIN 1771) -Siebe 50 (0,12 mm Maschenweite) verbleibenden und die durch das Sieb gegangenen Körnergemege. Die erhaltenen Zahlen bietet die 2. Tabelle. Es ergibt sich aus ihnen, daß die Schlicke, soweit ihr anorganischer Inhalt in Frage steht, im untersuchten Gebiete weitgehend einander ähnlich sind, wenngleich die Vorgeschichten der einzelnen Ursprungsgesteine im einzelnen weit auseinanderlaufen.

Der Gehalt an Kieselsäure nimmt mit zunehmender Kornfeinheit zu, desgleichen der an Tonerde und Phosphorsäure; Kali, Natron, Magnesia nehmen mit zunehmender Kornfeinheit ab, die Gehalte an Kalk, Eisen bleiben fast die gleichen, Titan, Mangan und die (zufälligen) Schwermetalle finden sich ausschließlich im Feinsten.

Aus einer größeren Reihe von Schlickproben verschiedensten Ursprungs (innerhalb des für diese Arbeit untersuchten Küstenteiles) wurden an „lufttrockenem“ Material noch folgende Analysenergebnisse gewonnen:

Feuchtigkeitsgehalt bei „Lufttrockenheit“: 22—24,3 % (Gew.),
Durch Wasser von 20—25° auswaschbar: 3,2—3,5 %,
In 10 % iger HCl löslich: 11,4—13,6 %.

Bei allen diesen Schlickten handelte es sich um frischeste Ablagerungen ohne jede Besiedlung durch Vegetation oder Fauna.

Das erste Austrocknen des Schlicks an der Sonne und Luft ist von einer Änderung in der Verteilung der Korngrößen begleitet; unterwirft man frischen Schlick, welcher 10—12 Stunden besonnt worden ist, der Untersuchung im Atterberg-Apparate, so findet man eine Zunahme der Anteile von 0,006—0,06 mm auf Kosten der unter 0,006 mm liegenden Anteile und zwar in dem Umfange, welchen die 3. Tabelle zeigt. Das Mikroskop unterrichtet über die Art

Tabelle 3.

Änderung der Korngrößenverteilung beim ersten Trocknen.

über 0,06 mm	Prozentuale Anteile der Korngrößen in den Schlickten ¹⁾		
	0,06—0,03 mm	0,03—0,006 mm	unter 0,006 mm
Vor 1. Trocknung: 13,5—16,6	6,5—7,8	11,5—14,8	58,5—63,5
Nach 1. Trocknung: 13,3—16,2	11,5—14,5	15,8—21,5	49,5—54,0

dieser Kornvergrößerung: unter Hinzuziehung von kolloidaler Kieselsäure als Bindemittel vereinigen sich entweder mehrere Mineral-körnchen oder aber die Kieselsäure bildet um jedes Einzelkörnchen eine Hülle. Erster Vorgang findet sich bemerkenswerterweise nur bei solchen Schlickten, welche abgelegt und dann stark besonnt wurden, der letztere Vorgang ist der ausschließlich gegebene bei solchen Schlickten, welche (von des Nachmittags einlaufender Flut) auf eine vorher ausgiebig besonnte Unterlage abgelegt wurden. Eine bündige Erklärung für diese mit Sicherheit festgestellte Tatsache vermag Verf. noch nicht zu geben. Eine Wiederauflösung der einmal erfolgten Kornagglomerierungen wurde bisher nicht beobachtet, soweit sie im Versuch zu erfassen versucht wurde.

Den ausgeschiedenen und zunächst in der beschriebenen Weise in seinen feinsten Kornfraktionen z. T. vergrößerten Schlick — er soll hier zur Unterscheidung von späteren Behandlungsgegenständen Jungschlick genannt werden — treffen im Laufe seines Bestehens eine Reihe von Veränderungen; diese können in folgende Ordnung gebracht werden:

1. Veränderungen durch längeres Austrocknen,
2. desgleichen durch Auslaugung und Ausblühungen,
3. desgleichen durch Leben und Vergehen von Vegetation,

¹⁾ Die Schlicke sind Misch-Schlicke aus Meeresfracht von Granitküste mit Flußfracht aus geschlossenen Urwaldgebieten.

Die Zahlen sind aus rd. 50 Untersuchungen gewonnen.

4. desgleichen durch tierisches Leben und Sterben,
5. desgleichen durch Umlagerung,
6. desgleichen durch Überlagerung, insbesondere durch Versandung,
7. desgleichen durch den Eingriff des Menschen.

Die hier getrennten Veränderungen treten in der Natur vielfach gemeinschaftlich auf, ergänzen sich oder stören sich gegenseitig, Verweisungen auf Späteres oder Vorhererwähntes sind daher unvermeidlich.

I. Veränderungen des Schlickes durch längeres austrocknen.

Erscheinungen des Setzens, Schrumpfens, der Erlangung von Konsistenz, Ausbildung von Krusten, Entstehung neuer Minerale sind hier zu besprechen, Dinge, welche auf Jungschlick höchstens dann untersucht werden können, wenn nach einer besonders hohen und weithin reichenden Flut einige Tage kleines Hochwasser einläuft; mit Versuchsraummessungen wird oft nicht gerade viel erreicht, immerhin müssen einige Zahlen erwähnt werden.

Nicht mehr tropfender Schlick, welcher bei 105° 30,5 % Wasser abgab, setzt sich, zu einer 10 cm hohen Säule in ein ebenso hohes Hohlprisma aus porösem Ton lose eingeschüttet, dann leise aufgestoßen, innerhalb von 48 Stunden um 6 mm (6 %), innerhalb weiterer 10 Tage um weitere 2,5 mm (noch 2,5 % vom Erststande); nach 6 Monaten betrug die Höhe im Gefäß 9,1 cm, der Feuchtigkeitsgehalt des Schlickes wurde zu 17,85 % gemessen. Der Schlickkörper erwies sich als durchaus kompakt und hatte keinerlei Schrumpfszeichen. Schrumpfererscheinungen in Gestalt kleiner Risse von 0,5—1,0 mm Breite und 1—3 mm Tiefe bilden sich auf den Kämmen der wellenförmigen Erhebungen, welche besonders gut sichtbar namentlich am oberen Ende der Überflutung liegen bleiben, schon nach 2—3 Stunden starker Besonnung; die Einrisse machen im besten Falle 0,2 % der Schlickoberfläche aus; das Maß der Schrumpfung bleibt so geringfügig, weil sich zwischen den Schlickteilchen Salzpartikel auskristallisierend zusammenschließen, wo nicht Kieselsäurehäutchen vorhanden sind, welche immerhin ein geringes Schrumpfen ermöglichen.

In der Sonne wird der bei der Niederlage dünnbreiig auseinander fließende Schlick nach 10—12 Minuten, im Schatten innerhalb einer halben Stunde so konsistent, daß er beim Begehen nur einen schwachen Fußabdruck aufweist; dies entspricht in genaueren Zahlen einer Zusammendrückung um 1 mm bei Belastung von 600—900 g/qcm. Schlick mit 30—32 % Feuchtigkeit gestattet die Ausformung von Prismen oder

dgl., welche im Schatten bei mittleren Temperaturen von 22—28° auf erschütterungsfreier Unterlage Wochen hindurch gelagert werden können, ohne zu zerfallen. Während der Lagerung krümmen sich die nicht mit der Unterlage in Berührung stehenden Kanten ein wenig nach innen. Die Druckfestigkeit derartiger Körper liegt (bei 6—7 Monaten Alter) zwischen 1,85 und 3,75 kg/qcm. Alter Schlick, welcher monatelang oder länger, z. B. durch Verschiebung einer Düne, vor Überflutung geschützt gewesen ist und, dann erneut freigelegt, ein Kliff bilden konnte (je nach örtlichen Hubhöhen der Gezeiten 0,8 bis 1,6 m hoch), vermag senkrechte Wände zu bilden, deren Standfestigkeit von dem Grade der Verkittung der Partikel durch Kieselsäure oder nicht hygroskopische Salze abhängig ist. Aus derartigen Ablagerungen genügend weit vom Außenrande mit dem Rohrrammborher entnommene Schlicksäulen von 75 cm Höhe waren so dicht, daß sie unter 7,5 m Druck stehendes Wasser erst nach 18—23,5 Stunden durchtreten ließen; ihr Porenvolumen (bestimmt nach der von Keilhack für Löß angegebenen Arbeitsweise) betrug 14,5—16,8%. Mehrere Monate durch unter Druck von 1,5 m stehendes Wasser ausgesüßte und dann wieder mehrere Monate dem Austrocknen überlassene Schlicksäulen derselben Herkunft und derselben Masse wiesen zu diesem späterem Zeitpunkte 16,6—18,3% Por.-Vol. auf.

Ausbildung von Krusten beobachtet man bei Schlick bereits nach einigen Stunden mäßiger Besonnung. Die Bildungen erreichen nur selten 2—3 mm Tiefe und einige Quadratdezimeter Flächenausdehnung, die Regel sind etwa handgroße Flecke von 1 mm durchschnittlicher Stärke. Das Verbindungsmittel zwischen den Partikeln des Schlicks ist Kieselsäuregel, neben welchem Salze bis zur Bedeutungslosigkeit zurücktreten. Mit dem unterliegenden Schlickmaterial haben diese Verkrustungen keinen innigen Zusammenhang: unter ihnen liegt stets eine z. T. im Zustande des Auskristallisierens begriffene von unten aufgestiegene Salzschrift, meist nur Bruchteile eines Millimeters, selten mehr als 2 mm stark, deren Kristallnadeln die Kruste zu tragen scheinen. Irgendwelche Beständigkeit haben diese oberflächlichen Krusten kaum: von Kopf der Flutwelle erfaßt, werden sie aufgehoben und zertrümmert, um vom zurückflutenden Wasser weggeführt zu werden; ob sie, einmal wieder auf Dauer von neuem Schlick eingedeckt, zerstört werden und wie dies geschieht, konnte nicht beobachtet werden.

Über die bei dauernder Besetzung eines Schlicks durch Vegetation und tierisches Leben sich bildenden Verkrustungen s. w. u.

Neubildungen von Mineralen, in pflanzen- und tierfreiem Schlick ebenfalls nur sehr selten zu beobachten, beschränken sich auf

die Ausscheidung von Opal in überziehenden und/oder verkittenden Häutchen und die ephemere Ausbildung von langnadeligen, dornigen, fädigen oder auch mehligten, z. T. hygroskopischen, z. T. verstäubenden Salzüberzügen oder winzigen Salznestern, in deren Aufbau die gelösten Bestandteile des Meerwassers wiedergefunden werden können. Sobald diese Salzpartikel die freie Luft kommen, werden sie entweder sofort in Lösung gebracht oder aber vom Winde vertragen.

2. Veränderungen des Schlickes durch Auslaugung und Ausblühungen.

Für die Arbeit der Auslaugung kommen im Untersuchungsgebiete die durchschnittlich 2000 mm hohen jährlichen Niederschläge, untergeordnet die Wasserläufe in Betracht. Am anstehenden Schlick ist der Vorgang der Auslaugung durch Niederschläge kaum zu überschauen, das Ergebnis überdies trübe; bessere Einsicht gewähren genügend große über einige Monate ausgedehnte Versuche; die Arbeit fließenden Wassers kann eher in der Natur durchschaut werden.

Die Versuchseinrichtung bestand aus einem in den Flußlauf (Mambucaba) eingesetzten versickerungsdichten Holzkasten von 2,5 qm Fläche, welcher von der Flut so bestrichen werden konnte, daß sich in ihm im Laufe einiger Wochen 80 mm oder 0,2 cbm Schlick einlagern konnten, während der Inhalt vor Beregnung und Besonnung geschützt war. Nach erreichter Füllung (370 kg) wurde der Kasten ausgehoben und auf offenem Gelände der Witterung ausgesetzt, nachdem er mit einem gleich großen Unterkasten in Verbindung gebracht war, dessen Füllung aus gründlichst salzfrei gewaschenem Seesand (Poren-Vol. 18%) den „tieferen Untergrund“ des Schlicks vorstellen sollte. Nach Aufsetzen des Oberkastens auf den Unterkasten wurden die den Boden des ersteren bildenden ineinander gefalzten Bleche in Einzelstücken entfernt, wobei der Zusammenhang des Schlicks nur sehr unwesentlich gestört wurde. Der Doppelkasten wurde im Laufe der nächsten Regenzeit mit 620 mm Regen belegt (1,550 cbm auf die Kastenoberfläche). Der Versuch ergab folgendes. Bei Beginn wies der (im Verlauf von 36 Fluten eingelagerte) Schlick einen Gehalt an löslichen Salzen von 1,14% auf, am Ende des Versuches waren in ihm 0,88% lösliche Salze vorhanden. Mit den vorliegenden (auf Trockensubstanz, bei 105° erreicht, umgerechneten) Gewichtsmengen ergibt sich folgende Bilanz:

Bei Beginn der Beregnung vorhanden	4,218 kg lösl. Salze,
Am Ende der Beregnung vorhanden	3,256 „ „ „ ;
Unterschied:	0,962 kg

Diese verteilen sich wie folgt:

Während der Versuchszeit durch Abbürsten ge-

wonnen 72 g oder 7,5 %

Im durchgesickerten Regenwasser vorhanden . 623 „ „ 64,8 %

Am Seesand („Untergrund“) haftend nachge-

wiesen 209 „ „ 94,0 %

Insgesamt erfaßt von 962 g . . . 904 g oder 94,0 %

Der 6 % betragende „Verlust“ ist auf Einsaugung von Salz in die Hölzer des Versuchskastens zu buchen; unberücksichtigt blieb übrigens auch die rd. 12 g betragende Salzeinfuhr mit dem Regen.

Für K, Na, Mg, Ca wurde der Verbleib festzustellen versucht; es ergab sich aus den im einzelnen hier nicht zu wiederholenden Analysen folgendes:

Von dem in dem Schlick bei Niederlage vorhandenen	K	Na	Mg	Ca
verbleiben im Schlick selbst in Prozent	64,1	20,5	30,7	81,8
es versickerte in Untergrund und Vorflut Prozent	31,8	34,0	26,8	7,8 ¹⁾
es fanden sich in Ausblühungen Prozent	4,1	45,5	42,5	10,4

Verf. hat später diese Versuche, welche von nur einer Stelle gewonnen wurden, durch weitere an von anderen Orten herbeigeschafftem Schlick angestellte Untersuchungen ergänzt und dabei stets wieder gefunden was auch der obige Zahlenbestand ausweist: daß K und Ca im Schlick angereichert, Mg und Na dagegen ausgeführt werden, daß aber im allgemeinen die Auswaschungswirkung der Niederschläge geringfügig genannt werden darf, ganz sicherlich im Vergleich zur entsalzenden Wirkung, welche der Grasvegetation des Schlickes innewohnt; hierüber s. w. u. Über die Bedeutung der K- und Ca-Anreicherung und der Minderung der Na- und Mg-Gehalte für die Fruchtbarkeit konsolidierten Schlickes ist hier nicht der Raum zu reden.

Die Wirkung von fließendem Wasser auf Schlicklager hinsichtlich einer Auslaugung ist bei wasserarmen Rinnsalen sehr geringfügig wegen der kompakten Packung, welche dem Wasser höchstens in den obersten Lagen eine Bearbeitung des Salzgehaltes gestattet; bei wasserreichen Gewässern ist eine Auslaugung in der Natur messend nicht festzustellen, weil die Schlicke flußabwärts aufgerollt und weggeschwemmt werden.

Ausblühungen sind in der Natur selten zu beobachten, weil die Feuchtigkeit und der Wind schnell an ihrer Entfernung arbeiten. Wo sich tiefere Trockenrisse bilden konnten, werden gelegentlich bis 2 mm

¹⁾ Bei diesem Posten sind die Anteile der obigen Verlustprozente eingerechnet.

starke, pfriemen- oder fadenförmige, vielverästelte Gebilde getroffen, welche in der Tiefe wo die Spaltenwände nahe beieinanderstehen, den Raum zwischen den Schlickschollen füllen oder von einer Wand zur anderen hinüber reichen, weiter oben aber nur dendritisch die Wände bedecken. Auf vegetationslosem Schlick sind die Gebilde hellgefärbt, in humösem Schlick braun bis schwarz, oft gefleckt. Oft werden die Formen durch Überzüge oder Durchwachsungen von SiO_2 einigermaßen beständig, anderenfalls ist ihre Beständigkeit sehr gering. Mehrere Analysen ergaben als mittlere Zusammensetzung: 75 % NaCl, 10—12 % MgCl_2 , 4—6 % MgSO_4 , 2—3 % CaSO_4 , 5—15 % SiO_2 und 0,1—0,3 Fe_2O_3 , P_2O_5 und „Unbestimmtes“. Die oben im Versuchsfeld ermittelte Menge an ausgeblühten Salzen, rd. 30 g/qm, in 150 Tagen erzielt, dürfte in der freien Natur nur selten erreicht werden.

3. Veränderungen des Schlickes durch Leben und Verfall von Vegetation.

Der Schlick wird besetzt entweder von Grasfluren oder von busch- bis baumförmigen „Mangue“-Dickichten.

Die Grasfluren sind stets nur 10—20 m breite Streifen auf dem frischesten, höchstens 2 Monate alten Schlick auf Inseln und Bänken im Mündungsgebiete von Flüssen. Voraus geht der Grasflur stets eine Siedlung von Algen. Wohl $\frac{9}{10}$ bestehen nur aus *Spartina Glabra* Mühl., am Rest sind beteiligt: *Gynerium parviflorum* Nees v. Es., verschiedene Arten *Elionurus*, *Imperata*, *Andropogon*, *Briza*, die Cyperaceen *Heleocharis* und *Scirpus*. Von E. Santo nach N findet sich *Glaux Maritima* oft in den Grasfluren. Die dichte Besetzung bringt etwa 2—4 kg Frischgewicht (0,8—1,15 kg Trockengewicht) auf. *Spartina* ist beachtlich wegen ihres Speicherungsvermögens für Salze in Blättern und Stengeln¹⁾; da wenigstens dreimal jährlich der ganze Blatt- und Stengelvorrat (durch Abfaulen in Höhe der mittleren Wasserlinie) abgeworfen wird, wobei die Verfallsmassen durch die Flut weggeführt werden, spielt die Art eine nicht unwesentliche Rolle in der Bodenentsalzung und scheint zur Vorbereitung des Bodens für *Rhizophora Mangle* geradezu nötig zu sein. Beim Vorfall geraten je Quadratmeter Oberfläche für eine 25—35 cm tiefe Bodenlage 300—450 g Wurzelmasse zur Vergärung in den Schlick, wodurch eine erste Lockerung dieses gewährleistet ist.

Die Busch- oder Baumvegetation der „Mangues“ (Mangrove-dickichte) besteht aus *Rhizophora Mangle* L (Mangue vermelho, M.

¹⁾ Analysenergebnisse mit *Spartina Glabra*: Aschengehalt in Stengeln und Blättern, bezog. auf Trockengewicht der Stammpflanze 17,55 %; in der Asche: 23,63 K_2O , 4,19 Na_2O , 20,16 CaO , 3,90 MgO , 4,57 Fe_2O_3 , 4,48 P_2O_5 , 3,55 SO_3 , 24,05 SiO_2 , 11,43 Cl (Durchschnitt aus 15 Veraschungen).

verdadeiro, Guarapary) — 85—90 % —, *Laguncularia Racemosa* Gärtn. (Tinteira, in E. Santo: Ciriuba) — 5 % —, *Avicennia Tomentosa* Jacq. (Mangue branco) — 2—5 % —; horstweise eingestreut finden sich nich *Pterocarpus Draco* L (Corticeira), *Byrsonima Grassifolia* Juss. (Muricy) und *Paritium Tiliaceum* St. Hil. (Algodoeiro da praia), zusammen mit rd. 5 % der Bestände. Die angegebene Beteiligung bezieht sich auf junge und halberwachsene Bestände; in alten ist von *Rhizophora*, *Laguncularia* und *Avicennia* alles andere unterdrückt.

Vom S nach N nimmt die Größe der Individuen in den Beständen stetig von der 1,5—3,5 m hohen Buschform zur 8—12 m hohen bis 40 cm starken Baumform zu. Sowohl von der Strauch- wie von der Baumform finden sich 10—14000 kg Holz (frisch) auf den Ha; hiervon stecken nicht mehr als 5 % als Wurzeln im Schlick, 25—35 % sind Stelz- oder Luftwurzeln. Die Verwachsung ist so dicht, daß nur 2—4 % des Bodens besonnt werden¹⁾. Die Verjüngung vollzieht sich nur von den Bestandsrändern aus²⁾, der Zuwachs geht ungemein rasch vor sich³⁾: in 3—4 Jahren machen sich die Individuen ein Bodenprisma von 4—7 qm Oberfläche und 1,5—2,3 m Tiefe tributpflichtig. Von den eine Manguavegetation treffenden Niederschlägen erreichen nicht mehr als 20 % den Boden, das übrige verdunstet vom Stamm- und Astnetz sowie vom Blätterdach aus, die Hauptquelle der Feuchtigkeitsentnahme ist das Schlickwasser.

Der jährliche Verfall ergreift 10—14 % der Lebensmasse; solange die Bedingungen am Standort nicht, z. B. durch Übersandung, unzureichend werden, bestehen die Verfallsmassen nur aus Blättern, Blattstengeln und Zweigspitzen. Die Altersgrenze liegt bei 35—40 Jahren, bei Erreichen dieser oder bei Vernichtung der Standortsbedingungen verfallen die Individuen binnen weniger Wochen, wobei zunächst nur die Stelzwurzelpyramiden übrig bleiben.

Die verändernde Einwirkung auf den Schlick setzt mit dem Augenblicke ein, in welchem der Samen in letzteren eindringt; sie geht zunächst aus von den in allen Früchten der Manguavegetation vorhandenen Farb- und Gerbstoffen und von den von den Haarwurzeln ent-

¹⁾ Die Bestimmung dieser und paralleler Werte aus dem Urwald s. Lit. [5].

²⁾ *Rhizophora* pflanzt sich selbst, indem die in der hängenden Frucht bereits entwickelte Keimlingswurzel sich im Schlick verankert, ehe sich die Frucht vom Elternexemplar trennt; die übrigen Arten sind mit Schwimmrichtungen zur Anreise an den Pflanzort versehen.

³⁾ *Rhizophora* entwickelt z. B. in 30 Tagen aus rd. 0,5 g Samen 85—110 g Substanz (mit rd. 30 % Wurzeln, 42 % Stengeln und Zweigen, 28 % Blättern), das Lebendgewicht nach 4 Monaten beträgt 850—1200 g, ein 2jähr. Exemplar wiegt 6—12 kg und hat bei 5—7 cm Stammdurchmesser und 2 m Höhe 13—18 qm verdunstungsfähige Oberfläche, einschließlich Stelzwurzelpyramiden.

wickelten organischen Säuren. Über die tiefdunkeln durch die Schlickfeuchtigkeit¹⁾ leicht ausziehbaren Farbstoffe²⁾ ist kaum mehr bekannt, als daß in ihnen stark giftige Bestandteile enthalten sind; die den Schlick besiedelnden Würmer werden durch diese wahrscheinlich vom Angriff auf die Jungpflanzen abgehalten. Die Gerbstoffe³⁾ sind Katechine, an sich farblos, aber durch Oxydation leicht in gefärbte Produkte übergehend⁴⁾, in Wasser größtenteils löslich. Die auf den Fruchtschalen vorhandenen Fermente (Tannasen?) entwickeln aus den Katechinen u. a. Ameisensäure⁵⁾ als erstes Aufschlußagens an der Pflanzenstelle bis zur Einsatzbereitschaft der Haarwurzelnetze der Jungpflanzen.

Die Besteckung eines Quadratmeter Schlick mit 2—3 Rhizophorafrüchten, was der durchschnittlichen Besamungsdichte am Vegetationsrande entspricht, genügt, grauen oder rotgelben Schlick in 1—1½ Tagen auf 10—20 cm Tiefe homogen schiefergrau bis blaugrau zu färben⁶⁾; um eine ähnlich starke Färbung durch humöse Substanz, d. h. schwebenden Verfallsmull, zu erzielen, sind mindestens 12—15 % dieser erforderlich; derartig hohe Gehalte finden sich nur in sehr alten lange bewachsenen Schlick⁷⁾⁸⁾⁹⁾.

Die von den Wurzeln entwickelten organischen Säuren wurden nur nach ihrer quantitativen Wirkung auf den Schlick untersucht,

¹⁾ Die Mg-Salze sind die Verursacher und/oder Beschleuniger dieser Extraktionsprozesse, wie das Experiment beweist.

²⁾ Die *Laguncularia* heißt ja geradezu Tinteira, Farbstoffbaum; die (in Meerwasser!) hergestellten Auszüge der Früchte sind uraltes Inventar der indianischen Hausindustrie.

³⁾ Der Früchte, Blätter und Rinden.

⁴⁾ Mangueblätter sind wegen dieser leichten Oxydierbarkeit auch auf einige Stunden nicht haltbar zur Gewinnung heller Gerbextrakte.

⁵⁾ Bis zu 3,5 % des Trockengewichtes der Frucht in 24 Stunden; auch die als Schlickrandsiedlerin häufige *Anacardium Occidentale* L. zeigt die Erscheinung. Die Säure ist schon durch den Geruchssinn merkbar.

⁶⁾ Zur Zeit des Blattwechsels wirkt ebenso stark die Belegung mit 10 bis 12 großen Rhizophorablättern, bzw. deren Gehalt an Gerbstoffen.

⁷⁾ Der einmal dem Schlick einverleibte Farbstoff ist nicht mehr abtrennbar, auch der Wägung nicht zugänglich; erst Temperaturen über 260° zerstören ihn, die Trockenwärme von 105—110° läßt ihn unverändert, seine Licht- und Säure-„Echtheit“ ist unbegrenzt.

⁸⁾ Der Gehalt an den wie beschrieben eingeführten Gerbstoffen liegt bei den im Beginn der Besiedlung durch Vegetation stehenden Schlick^{en} zwischen 2 und 4 % (auf lufttrockenen Schlick bezogen) in den obersten 10—15 cm Boden.

⁹⁾ Auf Fragen nach dem Zweck der Färbung des Schlicks zu Beginn seiner Besiedlung (Beeinflussung der Wärme-Ein- und -Ausstrahlung?, Schutzvorrichtung gegen Sicht für die Anfänge der Wohnröhren der Krabben?) wie nach dem Nutzen der Gerbstoffzufuhr (Bindung von Ammoniak aus Verwesung von tierischen Leichen?) kann hier nicht eingegangen werden.

ohne daß auf ihre Art besonderes Gewicht gelegt wurde. Aus den bei der Einförmigkeit der Vegetation nur wenig verschiedenen „Topf“-versuchen¹⁾ ergibt sich, das (frisch) 2,5 g wiegende Rhizophorapflänzchen von 6 Tagen, durchschnittlich mit 45 cm Wurzelhaaren ausgerüstet, in 18 Tagen im Mittel 14,825 g Mineralsubstanz aus dem Schlick lösten; dabei wurden vom Mineralgehalt dieses aufgenommen: von SiO_2 22—26 %, von CaO 43—55 %, von MgO 11—14 %, von K_2O 36—47 %, von Na_2O 10—12 %, von P_2O_5 36—62 %. Bemerkenswert dürften bei diesen als Durchschnitte von 30—50 Pflänzchen gewonnenen Zahlen die großen Schwankungen für Aufnahme von K_2O , CaO und P_2O_5 sein. Leider wurden keine befriedigenden Zahlen für die Menge der von den Pflanzen aufgenommenen CO_2 gewonnen, dagegen ergaben die Versuche, daß die aus den Fruchtschalen (s. o.) entwickelte Ameisensäure, sofort nach Entstehung zu CO_2 und H_2O zerlegt, in der Erststufe der Entwicklung die zur Löslichmachung mineralischer Nährstoffe erforderliche CO_2 liefert, bis die Wurzelatmung diese in genügender Menge herbeischaffen kann.

Aus dem obigen geht weiter hervor, daß Rhizophora einen starken Kalkbedarf hat; daß dieser z. T. aus den Resten von Seetieren gedeckt werden muß, geht daraus hervor, daß dort, wo der Schalenwurf nur gering ist, die Vegetation deutlich kümmerlt, während an Orten reichen Schalenfanges²⁾ eine energische Bearbeitung der Reste durch die fädigen Anhängsel der Stelzwurzeln einsetzt, welche sogar messend zu verfolgen ist. Die Begleiter der Rhizophora verhalten sich hinsichtlich des Kalkbedürfnisses ähnlich: die Aufnahmefreudigkeit ist sehr groß, die Reaktion auf Kalkmangel tritt sehr rasch und deutlich ein³⁾.

Was sich bei dieser „Einschaltung der Manguevegetation in den Kalkkreislauf“ vollzieht, ist eine Überführung der gegen die Agentien der chemischen Zerstörung, soweit diese nicht aus Wurzelausscheidungen herrühren, sehr widerstandsfähigen Kalkvorräte von Molluskenschalen in eine leichter lösliche Form; indem die Ausscheidungen der Fadenwurzeln unter den Pyramiden der Stelzwurzeln die Kalkverbindungen herstellen, welche aufgenommen werden können, werden

¹⁾ Wegen der Ausbildung der Wurzel zu großer Länge müssen solche Versuche in hohen Glaszylindern angesetzt werden.

²⁾ Dieser vollzieht sich unter den bereits im Jugendstadium sich ausbildenden Stelzwurzeln.

³⁾ Die an den Stränden mit reicher Schüttung von Kalkschalen im Hintergrunde der Bucht von Rio anstehenden Manguebestände sind dort, wo zur Kalkgewinnung dauernd alle Schalenvorräte weggebaggert werden, wie dies seit Jahren vorkommt, in vielen Eigenschaften, z. B. Höhenwuchs, Blattrichtum und -größe, Standfestigkeit, Gerbstoffgehalt, meßbar gegen die Nachbarbestände zurückgeblieben, auf deren Vorgelände sich die Eingriffe des Menschen nicht erstrecken.

diese größtenteils in die Blätter und Stengel überführt; beim Verfall dieser gerät der Kalk erneut in den Schlick, diesmal aber so, daß er leicht assimiliert werden kann und auch seine günstigen Wirkungen auf die physikalische Bodenbeschaffenheit oder auf das im Schlick enthaltene sonstige Nährstoffkapital auszuüben vermag. Im Mangrovegebiet von Mambucaba, Staat Rio de Janeiro, wurde in vor Verschleppung durch Tiere, Flut, Wind geschützten künstlichen Rhizophora mangle-Anpflanzungen des Verf. festgestellt, daß 4—5 monatige Individuen, 720—950 g (frisch) schwer, mit rd. 30 % Wurzeln ausgerüstet, an welchen durchschnittlich 2,5 m arbeitende Fadenwurzeln gemessen werden konnten, von einer Bestreuung mit frischen Schalen von Litorina, Mactra, Cytherea, Arca, welche alle durchaus unverletzt und nicht korrodiert waren, in 30 Tagen durchschnittlich 62 g (äußerste Beträge: 55 und 69 g) auflösten; an gleich schweren Kontrollposten der gleichen Molluskenschalen erreichten Flut und Wind nebst Besonnung in derselben Zeit im Durchschnitt nur 4 g Abrieb. Die Analysen und Messungen ergaben weiterhin folgendes (alles auf lufttrockne Substanz bezogen): Der Schlick des Standortes enthielt vorher 4,85 % CaO, nach dem Versuch 5,07 %. Die Gesamtasche von Blättern, Stengeln und Zweigspossen betrug vor dem Versuch 7,25 %, nachher 11,65 %; in ihr befanden sich vorher 10,2 %, nachher 18,15 % CaO; der gesamte Blatt-, Stengel- und Zweigspitzenvorrat, von welchem während der Versuchszeit etwa $\frac{2}{5}$ spontan abfielen, betrug 185 g und in ihm waren gemäß Vorstehendem vorhanden: vor dem Versuch 1,37 g CaO, nach dem Versuch 3,91 g. Der Zuwachs von 2,54 g beträgt, da die vorgelegten Molluskenschalen im Durchschnitt 90 % CaCO_3 enthalten, etwa 8 % des vorgestreuten Schalengewichtes¹⁾.

Neben dem Umbau des Kalkes aus der tierischen Umgebung ist wohl die im Laufe des Vegetationslebens sehr bedeutende Ausmaße erreichende Entkieselung des Bodens eine der augenfälligsten Veränderungen. Schon von den frühesten Lebensstadien an unterliegen mit Ausnahme der jüngsten Haarwurzeln und der Blätter und Sprosse alle Organe der typischen Manguevegetation einer so weitgehenden Verkieselung, daß z. B. Wurzeln von Rhizophora mit 16—21 % SiO_2 (auf Trockensubstanz umgerechnet) nichts Seltenes sind; jedes auch nur einige Tage eingebettete Holzstückchen präsentiert sich mindestens oberflächlich, meist aber durch und durch von gelatinöser SiO_2 über- bzw. durchzogen, selbst in die von Ameisen gänzlich ausgehöhlten Markzylinder hinein wird die SiO_2 kapillar aufgezogen und der Fund

¹⁾ Ein bedeutender Teil des CaO-Gehaltes aus den verarbeiteten Mollusken ist in den von den Ästen herunterkommenden Luftwurzeln zu finden denen anscheinend die Rolle der Speicherstelle für diesen Mineralbestandteil zuzufallen pflegt; hier kann nur darauf hingewiesen werden.

von quadratzentimeter-großen noch weichen SiO_2 -Häuten ist sehr gewöhnlich. Beim Absterben werden die Wurzeln, Stämme, Stelzen usw. in den Ebenen der Markstrahlen durch Zerspaltung der Gewebe kurzbrüchig und geraten zerkleinert in die wegführende Flut¹⁾. Diese Festlegung großer Mengen von SiO_2 — ein alter Rhizophorastamm von 35—38 Jahren wiegt frisch mit allen Wurzeln und Anhängseln an 800 kg — wirkt sich, weil sie vielverzweigte größere Objekte erfaßt, dahin aus, daß sie keine durchgehenden Bodenverkrustungen zuläßt; weil sie die Besiedlung durch grabende Tiere bis in große Bodentiefen gestattet, wird der Schlick einer intensiven Durchlüftung zugänglich gemacht.

Andererseits überläßt die durch und durch gehende Verkieselung sehr wenig vegetabilische Verfallsmasse der Humifizierung; da überdies Blätter, Blattstengel und Zweigspitzen, das fast ununterbrochen hervorgebrachte Verfallsmaterial, soweit es nicht in Schlick eingebettet wird, bei der Vergärung außer Gasen und sehr wenig Zellulose nichts liefert, so sind über 4—4,5 % hinausgehende Gehalte an vegetabilischer Substanz im Schlick nur zeitlich und örtlich beschränkt zu finden. Einen gewissen Ausgleich schafft vielleicht der von den Termiten aus *Avicennia*, *Pterocarpus* und *Byrsonima* hergestellte Holzzunder wegen seines oft nicht unbeträchtlichen Gehaltes an Ameisensäure, welcher mit dem zerstörten Holz in den Boden gelangt²⁾, woselbst die organische Säure lösend wirken kann, die Holzsubstanz aber der Humifizierung unterworfen wird.

Mit dem Eingriff des Menschen in die Vegetation werden die vorgeschriebenen Einwirkungen auf den Schlick weitgehend gestört; eine der augenfälligsten Veränderungen ist die ausgedehnte Ausbildung von Kieselkrusten von meist bedeutender Stärke — 3—6 Zoll, örtlich auch darüber hinaus —; die Benutzbarkeit eines alten dauernd trocken liegenden Schlickfeldes für Pflanzungszwecke — in Frage kommen in Brasilien Bananen, Eukalyptus, Kokospalmen, Faserpflanzen (Bromeliaceen, Amaryllidaceen) — wird durch diese Bodenverkrustungen sehr fraglich oder unmöglich.

¹⁾ Das Überschreiten eines (für jede Art besonderen) Maximums an SiO_2 in der Substanz ist anscheinend der erste Grund für das Absterben der Mangrovevegetation: von *Spartina* stellte Verf. z. B. fest, daß die Blätter sich von der Stammpflanze trennen (durch Abfaulen in der gewöhnlichen Wasserlinie) wenn sich der SiO_2 -Gehalt 4 % (auf Frischgewicht bezogen) nähert, *Rhizophora* hat bei 22—24 % (auf Frischgewicht bezogen) das SiO_2 -Maximum, bei dessen Erreichen sie abstirbt.

²⁾ Aus 1 kg dieses Holzzunders lassen sich je nach Frische 3—15 g Ameisensäure (auf Säure von spez. Gew. 1,20 oder 85/90 % berechnet) mittels heißen Wassers ausziehen.

4. Veränderungen des Schlickes durch tierisches Leben und Sterben.

Die brasilianische Schlickfauna ist sehr reich an Individuen, aber arm an Arten. Wegen des geringen Vorrates an organischer Substanz sind Würmer ziemlich selten; eine *Glossoscolex*-Art ist an vielen Orten der einzige, für Schlickverkrümelung bedeutungslose Vertreter. Viel wichtiger ist die Grabarbeit der Krabben (Gattungen *Gelasimus*, *Uca*; *Guayamú*, *Siry* genannt), welche sich in jedem Kubikmeter Schlick zu Dutzenden in allen Größen finden, aber erst dorthin einwandern, wenn die Beginnstufen der Vegetationsbesiedlung den Schlick dunkel gefärbt haben (s. o.). Durch die Aufhäufung des ausgegrabenen Erdreiches um die Einstiegsöffnung bilden die Tiere unzählige Pfützen oder Umwallungen, in welchen sich die Sedimente absetzen, welche dann i. d. R. nicht mehr von den nächsten Fluten aufgehoben werden können; außerdem bieten derartige seichte Pfützen, fast nie trocken laufend, mit ihrem reichen organischen Schweb ausgezeichnete Plätze zum Heranwachsen von Jungfischen¹⁾. Bei der Herstellung des Wohnbaus werden verkieselte Holzstücke, mineralische Tierreste u. dgl. herausgebracht und damit wird durch viele Hohlräume der Schlick aufgeschlossen, gelüftet und entsalzen; irgendwie noch verarbeitbare Reste, auch Molluskenschalen, werden mindestens zerkleinert, meist aber auch gefressen; krabbenreicher Schlick kann deshalb keinerlei größere Tierreste der Nachwelt überliefern, was paläontologisch von Belang ist. Wenn die Wohnröhren überflutet werden, wird ständig Neu- und Altschlick durcheinander gemischt, wobei eine weitreichende Auflockerung der Schlickschicht stattfindet. Ganz junger Schlick wird häufig von Fischen der Gattung *Tetradon* (*Baiacú*) durchfahren und dadurch aufgeschlossen. Erdbewohnende Termiten schließen manchenorts die Randzonen auf; der Mitwirkung von Ameisen wurde bereits gedacht. Daß die „Winkerkrabben“ ihre Wohnröhren mit Muschelresten, Fischknochen oder dgl. manchmal geradezu auspflastern, ist zwar für die Beschaffenheit des Schlicks ohne Belang, dürfte aber vielleicht für die Beurteilung von Gebilden in uralten, längst von den tierischen Siedlern verlassenen Schlicklagern interessant sein, wo sich durch Kieselsäure, Kalk oder Eisenoxydhydrat verkrustete zapfenförmige Gebilde von mehreren Zoll Stärke, in der Regel elliptischem Querschnitt und 1—2½ Fuß Länge ausgraben lassen (die ehemaligen Mangrovefelder an der Küste von E. Santo sind

¹⁾ Auf dem 1. Nationalen Fischereikongreß, Oktober 1934, Rio de Janeiro, wies Verf. erneut auf diese Zusammenhänge hin und forderte gesetzliche Maßnahmen zur Schonung der Mangrobestände als Brutzonen für Jungfische. [Lit. 6.]

reich daran), welche aus Sand, Ton, Salz, Schalenresten bestehen und deren Oberflächen dicht mit Muschelschalenfragmenten von unregelmäßigem Umriß besetzt sind, deren Innenseite nach außen gekehrt ist und welchen man die Bearbeitung unter den Scheren der Krabben ansieht.

5. Veränderungen des Schlickes durch Umlagerung.

Sturmfluten oder weitreichende Flußüberschwemmungen sind wohl die hauptsächlichsten Ursachen der Verlagerung einer Schlickablagerung, welche sich noch in ihrer ursprünglichen Beschaffenheit vorfindet, vorausgesetzt, daß nicht der Schlickstrich im Bereiche einer Senkung des Strandes liegt und infolgedessen auch vom gewöhnlichen Gezeitenhub abgetragen werden kann. Mit Vegetation besetzter Schlick läßt bei derartigen Naturereignissen den größten Teil seiner Manguebestände zwar mit entblößten Wurzelnetzen, aber im ganzen wegen der vielfachen Stamm- und Astverflechtungen zusammenhängend zurück und wird größtenteils als Schlamm oder Feinsand weggeführt, bei unbesiedelt gewesenem Schlick kommt es öfters zur Abtrennung größerer Schollen, weil durchlaufende Verkrustungszonen eine gewisse Transportfähigkeit bewirken. Derartige Schollen widerstehen allerdings nur selten der Brandung, obwohl die Verkrustungen, meist plattenförmig ausgebildet, starken inneren Zusammenhang haben und auch schwimmfähig sind. Ausgespülte verkieselte Brocken werden entweder vom Ebbestrom ins Meer getragen oder aber quer zur Fortschrittingsrichtung der Welle am Strande niedergelegt und dann einseitig zugedeckt. Eingebettet gewesene Muscheln, Schneckenhäuser, Fischknochen u. dgl. werden beim Freispülen zu Grus zerrieben und rollfähig. Die dergestalt im Schlick vor sich gehende Aufbereitung macht sich am besten an der Vegetation bemerkbar, mit welcher die erneut abgelagerten Sedimente besetzt werden: die typische Manguevegetation zieht sich zwar kaum zurück, sie bleibt aber merkbar in ihrer Entwicklung hinter ihrer Nachbarschaft auf Urschlick zurück, auch werden die Bestände der Nebengattungen (*Pterocarpus*, *Byrsosima*, *Paritium*) um einige neue Gesellschafter vermehrt, z. B. einige Palmenarten der Gattungen *Mauritia* und *Attalea*, einige Myrtaceen aus den Gattungen *Psidium*, *Eugenia*. Von Krabben wird umgelagerter Schlick nicht mit Wohnröhren besetzt, sondern höchstens zur Nahrungssuche überlaufen.

Von der ersten Ablagerung her nackte Schlicke unterliegen nach Austrocknen öfters einer geringen Umlagerung durch Verwehung; die hierbei vor sich gehende Sichtung der Körner bringt an manchen Stellen den brasilianischen Küste, namentlich auf ausgedehnteren

Spartinafluren, Ablagerungen bis zu einigen Zentimetern Höhe zustande, welche, allein abgesehen von den Gehalt an löslichen Salzen, durchaus gewissen Lössen gleichen; von feinstaubigen Sedimenten von der Erosion unterscheiden diese Lager sich nur durch ihre (meist) hellere Färbung und ihren großen Anteil an kleinsten Kornsortimenten. Die kleine Tabelle 4 beschreibt einige derartige Sedimente.

Tabelle 4.

Verwehte LÖB-ähnliche Schlicke in Spartina-Fluren.

Fundorte	Nähe Mambucaba (Staat Rio)	Maricá- Strandsee (Staat Rio)	Guarapary (Staat Espi- rito Santo)
Spezifisches Gewicht (20°/4°) .	1,755	1,925	1,968
Porenvolumen %	33,5	37,2	28,5
Druckfestigkeit kg/qcm	1,85	2,28	2,55
Feuchtigkeit (105°)	12,65	nicht best.	14,50
Teilchen über 0,1 mm	3,5	5,8	4,75
Teilchen unter 0,005 mm	75,5	80,5	88,85
Wasserlösliche Salze %	3,82	3,55	3,16
In HCl von 10% löslich % . . .	15,58	12,65	16,85
Als Sandzufuhr vorhandene-			
Kieselsäure %	11,35	5,85	22,28
Organische Substanz %	0,86	1,13	1,26

NB. Die untersuchten Proben sind aus 0,25—0,35 Dm-Tiefe entnommen.
Die Zahlen sind Durchschnittswerte von je 8 Proben.

Gegen Überdeckung mit Sand ist zwar der Schlick unempfindlich, nicht aber die auf ihm angesiedelte Buschvegetation und von deren Gliedern in erster Linie Rhizophora und Avicennia. Die physikalische Wirkung der Überwehung mit Sand — Austrocknung des Schlicks, Bildung von Verkrustungen, Verhinderung der Wurzelatmung — ist dabei sicher nicht die bedeutungsvollste, das Hauptgewicht liegt vielmehr in der chemischen Wirkung, der Zufuhr eines der Fortentwicklung unzuträglichen Übermaßes an Kieselsäure. Man kann sich durch den „Topfversuch“ (in einem Regenfaß von rd. 300 l Fassung anzustellen) auf normal zusammengesetztem Schlick von diesem Zusammenhang überzeugen: wird der Pflanze mehr Kieselsäure zugeführt als sie (ihrem jeweiligen Alter entsprechend) speichern kann, so reagiert sie darauf durch Brüchigwerden in den Stengelknoten, Blattfall und baldiges Absterben, und zwar schon bei verhältnismäßig geringem Zufuhrüberschuß; je feiner verteilt die zugeführte SiO_2 -Iange ist, desto eher zeigt sich die Wirkung, aber die von Quarz, Chalzedon, Opal und gelatinöser SiO_2 zur Erzielung des gleichen Verfallsbetrages er-

forderlichen Mengen sind (sehr angenähert) gleich. Daß das Absterben von Manguevegetation infolge von Übersandung nicht häufiger zu beobachten ist, liegt (am besuchten Küstenteil Brasiliens) daran, daß sehr viele Dünen in der Richtung der Nehrungen und nicht landeinwärts voranschreiten; an der Küste von E. Santo, S.-Bahia und W.-Rio de Janeiro lassen sich aber etwa 200 qkm derartiger überwehter Schlicke feststellen. Zu ihrer Identifizierung muß man in der Regel zum Bohrer greifen, falls nicht noch Vegetationsreste aus dem Sand hervorragen. Die sich auf dem Sande ansetzende Flora ist aufgebaut aus *Ipomoea pes-caprae* Sw., verschiedenen *Cenchrus*, *Acicarpa spatulata* Ruiz e Pav., *Sophora tomentosa* L., einigen Myrtaceen, zwei *Mauritia*-Arten; da Niederschläge und Besonnung ungehindert wenigstens vor der Besiedlung mit Vegetation auf die Sandfläche wirken können, sind Salzausblühungen nicht selten, namentlich bei nur geringer Übersandung; *Glaux maritima* ist an solchen Stellen häufig.

7. Veränderungen des Schlickes durch den Eingriff des Menschen.

Wo der „städtesanierende“ Techniker — es waren nicht nur Brasilianer, sondern auch Fremde — in den Naturhaushalt der Schlickablagerungen mit ihrer Pflanzen- und Tiersiedlung eingegriffen, angeblich um Malaria und Gelbfieber zu bekämpfen oder ihre Ausbreitung zu verhüten, da ist die Beschaffenheit des Schlickes von Grund aus zum Schlechteren hin verändert worden; dies ist seit rd. 30 Jahren der Fall. Zwar ist auch schon vorher dauernd in die Vegetation eingegriffen worden, denn seit rd. 180 Jahren lebt die Muschelkalkindustrie an der ganzen Küste des Landes fast nur von Manguevegetation, dieser Abbau hat indes nicht die Vegetation vernichtet, sondern nur „durchgeforstet“, wobei die Wurzeln nicht entfernt wurden. Seit aber die „Sanierungsarbeiten“ die Vegetation kurzerhand mit Stumpf und Stiel auszurotten begannen (etwa seit 1908), sind allein in der Bucht von Rio nach geringster Schätzung 55—58 qkm in Aufhöhung und Verfestigung begriffenes Land verspült worden; für die „sanierenden“ Arbeiten an der südlichen Küste bis etwa Paranaguà dürfte die Fläche des verschwemmten Landes kaum geringer sein. Bei Ebbe und Besonnung verdunstet das Wasser im nackten Schlick sehr tief und schnell, die größeren Schollen werden durch tiefe Risse aufgespalten, bei Flut trennen sich große Massen ab, werden von der Strömung fortgetragen und geraten am Anschwemmungsstrande in vollständige Fäulnis, nachdem sie halb oder ganz aufgelöst wurden, wobei die löslichen Fäulnisstoffe ins Meer sanken. Der Gehalt des Schlicks an Humussubstanz ist fast stets unter 0,5—0,6% zu finden, bis auf das Zehn-

fache hiervon geht der Betrag an tierischen Verfallsmassen, hauptsächlich an Jungfischen, für welche das Schlickablaufwasser stark giftig ist; da die reinigende Arbeit der sehr gefräßigen Krabben fehlt, macht sich der Kadavergeruch des Schlicks mehrere Kilometer weit bemerkbar. Beträchtliche Anteile des Schlicks werden auch bei geringen Winden weit landeinwärts vertragen, wohin sie auch Fäulniskeime mitnehmen¹⁾²⁾ dieser Verwehung des nackten Bodens tut man jetzt an fast allen größeren Plätzen durch Auftragen von Bau-schutt oder auch Hausmüll (!) Einhalt, was zwar meistens eine baldige Begrasung durch Anflug³⁾ zur Folge hat, als „Sanierungsmaßregel“ aber mehr als fragwürdig ist.

Daß im Jahre 1935 die Wirtschaftspolitiker des Staates S. Paulo kurzerhand mehrere Quadratkilometer in Aufhöhung und Verfestigung begriffenes Schlickland in der Tiefebene von Santos durch Überschütten mit rd. 700000 Sack zu vernichtendem Kaffee der beiden Vorernten so gründlich veränderten, daß jede Manguavegetation mindestens auf Jahre, vielleicht auf immer, vernichtet wurde, sei als „Zeichen der Zeit“ an den Schluß gestellt.

Es bleiben noch einige Bemerkungen zu machen über nach geologischem Sprachgebrauch alt zu nennenden Schlick. Die Hebung der Küste⁴⁾ dürfte an noch manch anderen als den hier aus besonders eingehender Kenntnis des Verf. in den Vordergrund gestellten Örtlichkeiten nachzuweisen sein, für die Untersuchung geologisch alten Schlicks darf aber der Abschnitt im Staat Rio zwischen 23°5' und 23°12' südl. Br., 1°31' und 1°32'40" westl. L. Rio, nördlich der halbverfallenen Kreisstadt Paraty bis zum Cão morto-Fluß, als besonders geeignet angesehen werden; ein zweites gutes Vorkommen liegt nördlich der Stadt Angra dos Reis an der Ostseite der als „Sacco de Jacuhyba“ bezeichneten Gambôabucht. Der Staat Espirito Santo weist ähnliche Vorkommen zwischen den Flüssen Itapemirim und Itaba-poana auf; sie wurden hier für Vergleiche herangezogen.

Die erwähnten Vorkommen des W. des Staates Rio erstrecken sich (soweit ihre gut sichtbaren Teile in Frage stehen) über 2,6—3,3 km Länge, sind 0,8—1,6 m mächtig und liegen heute mit ihrer Basis

¹⁾ Über die Wechselbeziehungen zwischen Schlickflora und -fauna s. die Arbeiten des Verf. unter Nr. [6, 7] des Literaturverzeichnisses.

²⁾ Manche Fälle von sonst rätselhaftem Verderb von Nahrungsmitteln, Drogenzubereitungen u. a. auch in gut geleiteten Fabriken, dürften hierauf zurückzuführen sein.

³⁾ Der Schutt alter kolonialer Häuser ist sehr kalk- und holzreich, dem Hausmüll ist ein großer Gehalt an Holzasche eigentümlich.

⁴⁾ S. besonders Lit. [8], wo sie eingehend untersucht ist.

2,3—2,8 m über Hochwasserspiegel. An einigen Stellen durch menschliche Pfade angeschnitten, zeigen sie deutliche Schichtung, wobei die einzelnen Lagen zwischen 0,5 und 1 cm Stärke haben. Mehrfach sind Sandschmitzchen von 3—8 cm zwischengelagert, wohl als Reste alter Überwehungen anzusprechen. Das Liegende ist nirgends aufgeschlossen, die Durchbohrung des Lagers ergibt Sand mit Muscheln (eine ehemalige Nehrungsbasis?) als unmittelbare Unterschicht; das Hangende ist Erosionsschutt in sehr wechselnder Beschaffenheit und Mächtigkeit. Als einstigen Mangrovenschlick weisen die Schicht aus: massige Reste von Wurzelpyramiden von *Rhizophora mangle* und *Laguncularia* mit ihren bezeichnenden Ausstrahlungsknoten der Stelzen, ihrer durchgreifenden Verkiezelung und ihren Behängen von Muscheln, zahllose jetzt gefüllte elliptische bis zylindrische Löcher (ehemalige Krabbenwohnungen), zerstückelte Schalen von Muscheln, Fischeskelettreste in Verkiezelung, sehr vereinzelt auch Blattreste.

Eine Altersbestimmung irgendeines der erwähnten Vorkommen ist wohl kaum möglich; wollte man aus der heutigen Erzeugung

Tabelle 5.
Geologisch alte Schlicke.

Untersuchte Vorkommen	Gebiet von Paraty	Sacco de Jacuhyba	Barra dos Sirys
	(Staat Rio de Janeiro)		(Staat Esp. Santo)
Zusammensetzung lufttrockenen Materials	(entnommen aus der Gesamtmächtigkeit der Lagerstätten)		
SiO ₂ (hiervon Sand)	61,30 (11,55)	72,23 (16,85)	60,84 (10,50)
Al ₂ O ₃	4,65	9,89	10,27
Fe ₂ O ₃	} 0,92	1,07	} 0,54
FeO		0,35	
MgO	2,04	0,79	1,48
CaO	10,51	4,96	12,08
Na ₂ O	4,04	1,03	0,62
K ₂ O	2,09	1,64	0,33
P ₂ O ₅	0,10	0,14	0,46
H ₂ O(105°)	5,28	3,55	3,00
H ₂ O (gebunden)	0,31	0,80	1,57
CO ₂	8,22	4,37	8,48
MnO, TiO ₂	Spur	Spur	0,01
SO ₃	0,35	0,11	Spur
Cl	0,12	0,08	0,34
	99,93	99,95	100,02
Zahl der untersuchten Bohrproben-Muster	acht	sechs	sieben

von Erosionsschutt eine solche versuchen, so würden sich vielleicht 800—1200 Jahre seit der letzten Überflutung errechnen lassen; da aber die damalige Erosion wegen der durchaus geschlossenen Bedeckung mit Urwald beträchtlich geringfügiger war als die geringste von heute, so ist diese Altersbestimmung sicher viel zu niedrig. Die Funde von Küchenabfallhaufen (Kjökkenmøddings, Sambaquis) sowohl an der „Barra dos Sirys“ (E. Santo) wie am „Sacco de Jacuhyba“ (Rio) können für eine Zeitrechnung nicht in Anspruch genommen werden, da Artefakte fehlen.

Der Inhalt der Lagerstätten ist graublau, von tonigem Geruch, in der Hand formbar, leicht klebrig und hat (in Durchschnittsmustern aus der ganzen Mächtigkeit, da die Aushaltung bestimmter Schichten sich als unmöglich erwies) vorstehende Zusammensetzung (s. Tab. 5 S. 353):

Das spezifische Gewicht ($20^0/4^0$) liegt zwischen 1,72 und 1,88, das Porenvolumen beträgt 18—21 %. Zwischen 70 und 75 % der Masse sind kleiner im Korn als 0,05 mm, 12—15 % haben von 0,05—0,1 mm Durchmesser, 5—8 % liegen zwischen 0,1 und 0,5 mm; größer als 1 mm sind nur Bruchteile von 1 %. Die Druckfestigkeit liegt (bei größeren Prismen) zwischen 5,5 und 6,9 kg/qcm. Bei Anmengen mit möglichst wenig Überschuß von Wasser, etwa mit 25—28 (Vol.) %, zerfällt ein zwischen 22 und 30 % betragender Anteil bröcklich, das übrige bleibt plastisch.

Für keramische Zwecke ist das Material durchaus unbrauchbar, aber mit Einschränkungen vielleicht als Walkerde verwendbar; einige Vorkommen von E. Santo haben in der neuesten Zeit dahingehende Aufmerksamkeit erregt. Landwirtschaftlicher Inanspruchnahme setzt dieser Schlick erheblichen Widerstand entgegen, auch bei Verwendung von Maschinen.

Zusammenfassung.

Die mit Mangroven besetzten Schlicke eines größeren Teiles der brasilianischen Küste werden auf ihre Beschaffenheit sofort nach der Ablagerung und die Veränderungen ihrer Eigenschaften unter Wirkung verschiedener Faktoren hin untersucht. Einige Vorkommen geologisch „alten“ Schlicks werden kurz gestreift. Unter den verschiedenen verändernden Faktoren tritt besonders die Vegetation hervor; die Arbeit dieser besteht vornehmlich aus einer Einschaltung in den Kreislauf des Kalkes und einer Entkieselung.

Literaturverzeichnis.

1. v. Freyberg, Zerstörung und Sedimentation an der Mangroveküste Brasiliens. Leopoldina, VI. Bd. (Walther-Festschrift), 1930, Leipzig. — 2. Freise, Beobachtungen über den Schweb einiger Flüsse des brasilianischen Staates Rio

- de Janeiro. Z. f. Geomorph. 5, 241, 1930. — Derselbe, Beobachtungen über Erosion an Urwaldsgebirgsflüssen des brasilianischen Staates Rio de Janeiro. Z. f. Geomorph. 7, 1, 1932. — 4. Derselbe, Erscheinungen des Erdfließens im Tropenurwalde. Z. f. Geomorph. 9, 88, 1935. — 5. Derselbe, Das Binnenklima von Urwäldern im subtropischen Brasilien. Peterm. Geogr. Mitt. 301, 346, 1936. — 6. Derselbe, A importancia da conservação dos mangues como viveiros de peixes, Memoria apresentada ao 1º Congresso Nacional de Caça e Pesca 1934; Rio de Janeiro 1935, Druck der Reichsdruckerei. — 7. Derselbe, Sanierungsarbeiten und Fischrückgang. Beobachtungen aus der Bucht von Rio de Janeiro. Z. f. Fischerei u. der Hilfswiss. 29, 141, 1931. — 8. Backheuser, E., A faixa litoranea do Brasil meridional, hoje e hontem. Rio de Janeiro 1918.
-

Untermeerische (halmyrolytische) Zersetzungs- rinden an Ostsee-Geschieben.

Von K. Hummel, in Gießen.

Vor längerer Zeit habe ich auf Grund deduktiver Überlegungen gezeigt, daß im Meerwasser eine der Verwitterung grundsätzlich vergleichbare Mineralersetzung und Mineralneubildung stattfinden muß; ich habe diesen Vorgang Halmyrolyse genannt (Hummel 1922). Weitere Untersuchungen über diesen für die Sedimentbildung recht wichtigen Vorgang (Hummel 1931) mußten sich im wesentlichen auf fossiles Material stützen, da die entsprechenden Vorgänge am heutigen Meeresgrund aus verschiedenen Gründen der Erforschung fast unzugänglich sind. Es standen bisher nur ganz wenige Proben zur Verfügung, welche als rezente untermeerische Zersetzungserscheinungen mit bekanntem Ausgangsmaterial betrachtet werden konnten (vgl. Hummel 1931, S. 525).

Dieser Mangel an aktualistischen Beobachtungen legte den Wunsch nahe, nach neuem Beobachtungsmaterial zu suchen. Harrassowitz, der sich im Jahre 1931 im Anschluß an seine Untersuchungen über Verwitterungsvorgänge auch für die Halmyrolyse zu interessieren begann, glaubte, daß man durch Untersuchung der Gesteine von älteren Hafenbauten usw. Beobachtungsmaterial bekommen könnte; er wandte sich deshalb durch Vermittlung von Prof. Wetzel (Kiel) an verschiedene Wasserbauämter der deutschen Nord- und Ostseeküste. Dies erwies sich jedoch als vergeblich, da die Gesteine der Hafenbauten usw. im allgemeinen noch nicht genügend lange dem Meerwasser ausgesetzt sind, und da außerdem etwa entstehende Zersetzungs-rinden von der Brandung beseitigt werden; Zersetzungserscheinungen sind nur an Beton bekannt geworden, die jedoch mit den natürlichen Vorgängen der Halmyrolyse zwar grundsätzlich, nicht aber nach ihrem stofflichen Verlauf vergleichbar sind, da schon der Ausgangsstoff, der Beton, eine unnatürliche Mischung darstellt.

Prof. Wetzel wies jedoch im Anschluß an die erwähnten Anfragen darauf hin, daß durch die Steinfischerei glaziale Geschiebe vom

Grund der Ostsee zutage gefördert werden, die lange Zeit außerhalb der Brandungszone der Einwirkung des Meerwassers ausgesetzt waren und deren Zersetzungsringen infolgedessen auf das Meerwasser zurückgeführt werden müssen. In der Folgezeit übersandte Prof. Wetzel dankenswerterweise dem Geologischen Institut der Universität Gießen eine größere Anzahl von Proben verschiedenartiger Geschiebe, die deutlich Zersetzungsringen aufweisen, und über deren Untersuchung hier berichtet werden soll.

Die ersten Proben, die wir auf diese Weise erhielten, stammen aus dem Flachwasser der Geltinger Bucht, von Stellen, die ruhiges Wasser haben und außerhalb der scheuernden Wirkung des Sandstrandes liegen. Spätere Sendungen stammen von großen Blöcken, die an verschiedenen Stellen der Kieler Bucht, am Stoller Grund, bei Schleimünde, Geltingen und im Fehmarn-Belt gefischt wurden. Die untersuchten Rinden stammen von den frei aus dem Schlamm ragenden und meist mit Algen und festsitzenden Tieren bewachsenen Felsoberflächen. Nach Mitteilung von Prof. Wetzel beträgt der Salzgehalt des Meerwassers an den fraglichen Stellen im Bodenwasser während des größten Teiles des Jahres 2%; im Spätherbst kann er bis 1,5% sinken.

Mehrere Nachprüfungen, die mir auch von Prof. Wetzel bestätigt wurden, haben ergeben, daß in den Moränen der holsteinischen Ostküste nur völlig frische Geschiebeblöcke vorkommen, die keinerlei Zersetzungsringen erkennen lassen. Prof. Wetzel teilt mir außerdem mit, daß die seltenen Geschiebeblöcke, die interglazial verwittert sein könnten und dann wieder in eine junge Moräne gelangt sind, bei der Freilegung sofort zerfallen, so daß damit zu rechnen ist, daß sie schon den Einbruch der Ostsee mechanisch nicht überdauert hätten. Es ist also mit Sicherheit anzunehmen, daß die deutlichen Zersetzungsringen der untersuchten Blöcke tatsächlich und ausschließlich unter der Einwirkung des Meerwassers entstanden sind.

Für die Durchführung der Untersuchungen, insbesondere für die chemischen Analysen, standen mir Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung. Bei der petrographisch-mikroskopischen Untersuchung erfreute ich mich der dankenswerten Unterstützung von Herrn Prof. E. Lehmann (Gießen). Die chemischen Analysen wurden von Herrn Dr. L. Möser in Gießen ausgeführt, dessen zuverlässige Arbeitsweise schon bei zahlreichen ähnlichen Untersuchungen erprobt ist.

Aus der Vielzahl der Proben wurden für die chemische Analyse diejenigen Proben ausgewählt, welche die stärkste Rindenbildung erkennen ließen; außerdem wurde dabei auf Verschiedenartigkeit des Ausgangsgesteines Rücksicht genommen. Die Rinden wurden mittelst einer Schneidemaschine vom Kern abgetrennt; die Rindenscherben

wurden durch Abschleifen von den noch anhaftenden Kernteilen gereinigt, so daß nur möglichst einwandfreies Rinden- bzw. Kernmaterial analysiert wurde.

Die in Tabelle 4 zusammengestellten Salzsäureauszüge wurden von Dr. Möser nach der im Jahre 1929 von der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft festgelegten Methode hergestellt, also: Konzentration der Salzsäure 20 %; Verhältnis von Probe zur Säure 1:10; Dauer der Behandlung: 1 Stunde mit Rückflußkühler gekocht; Rückstand mit 200 cm Kalilauge 1,04 auf 55° C 5 Minuten lang erwärmt.

Da es bei der Auswertung der Untersuchung wesentlich darauf ankommen mußte, die untermeerisch entstandenen Zersetzungsringen mit Verwitterungsringen zu vergleichen, so wurden in gleicher Weise zwei Proben sicher festländischer Herkunft untersucht; eine dieser Proben stammt von einem Basaltblock (Nr. 818), der am Bilstein bei Schotten im Vogelsberg in anmoorigem Boden gelegen hatte und sich mit einer hell-bräunlichen Verwitterungsrinde überzogen hatte. Die zweite Probe ist ein Amphibolit (E), der von Harrassowitz an der Eggeralm bei Mallnitz in den Hohen Tauern in 1983 m Höhe gesammelt war, und der ebenfalls eine bräunliche Verwitterungsrinde zeigt; eine ähnliche Probe vom gleichen Fundpunkt war schon früher in Kern und Rinde untersucht worden (Harrassowitz 1926, S. 165). Weitere Analysen von vergleichbaren Verwitterungsringen und zugehörigen frischen Gesteinen hat Großer (1936, S. 61 und 62) auf Grund einer mir nicht zugänglichen Arbeit von Salminen veröffentlicht.

Zur Untersuchung standen insgesamt 18 Proben von verschiedenartigen, überwiegend kristallinen Geschieben zur Verfügung. Alle diese Proben zeigen Zersetzungsringen, die teilweise nur ganz dünn sind, teilweise sich auf mehrere Zentimeter Tiefe erstrecken. Stets läßt die Zersetzungsrinde erkennen, daß die Eisenverbindungen des Gesteins angegriffen wurden; die äußerste Rinde ist teilweise braun verfärbt, teilweise gebleicht; der Bleichung entspricht meist eine braune oder auch dunkle Verfärbung eines tieferliegenden Rindenteiles, so daß ein mehrgliedriges „Profil“ zustande kommt, welches auf Eisenwanderung hinweist.

Zur näheren chemischen und mikroskopischen Untersuchung wurden 5 Proben ausgewählt, die nach der Beschaffenheit ihrer Rinden zur Untersuchung besonders geeignet erschienen. Über diese Proben ist folgendes zu sagen:

Nr. 815: Aplitisches Gestein, gefischt bei Bülck; mineralogische Zusammensetzung nach Prof. Lehmann: Mikroklin (häufig), Orthoklas (spärlich), beide meist perthitisch; daneben albitreicher Oligoklas, der vollkommen korrodiert und mehr oder weniger stark serizitisiert ist; ferner Quarz und Nester von Muscovit und Magnet-

eisen, die vermutlich auf opacitisch umgewandelten Biotit zurückgehen. Die braune, mit Algen bewachsene Zersetzungsrinde (815b) ist 3—5 mm dick; die äußerste Lage ist hell gefärbt; nach innen nimmt die braune Eisenhydroxydfarbe allmählich zu; der tiefste, stark braun gefärbte Teil der Rinde grenzt mit scharfem Farbgegensatz an das graue, frische Gestein (815a).

Nr. 816: Quarzhaltiger Diabas, gefischt bei Bülck; mineralogische Zusammensetzung nach Prof. Lehmann: Hauptgemengteile: 1. Labrador mit An_{50} - An_{60} , zonar gebaut, nach außen Albitgehalt ansteigend bis zum Oligoklas; 2. Augit, z. T. noch frisch, meist weitgehend in Karbonate, seltener in Uralit umgewandelt; die Umwandlungsprodukte sind erfüllt mit zahlreichen schmutziggrünen, faserigen, serpentinähnlichen Einlagerungen; die frischen Augitreste haben z. T. eine deutlich rötliche Farbe (Titan-Gehalt); 3. ziemlich viel Hornblende; 4. Biotit, z. T. vollkommen frisch und ungebleicht; 5. Quarz, verhältnismäßig häufig als Zwickelfüllung. Als Nebengemengteile treten Apatit, Magnet- und Titaneisen auf. Die Feldspäte zeigen öfters Muscovit-Sericit-Bildung. Das Gestein ist nach der chemischen Analyse (816a) und nach dem Aussehen (schwarze Farbe und geringe Korngröße) ein Diabas.

Die Zersetzungsrinde (816b) ist 3—5 mm dick; sie hebt sich durch graubraune Farbe und kleine Einsprengungen von Eisenhydroxyd vom grünlich-schwarzen frischen Gestein ab; die Grenze zwischen frischem Gestein und Rinde ist unscharf. Die Oberfläche des Blocks macht einen narbigen, zerfressenen Eindruck.

Nr. 817: Quarzporphyr, gefischt bei Bülck. Mineralogische Zusammensetzung nach Prof. Lehmann: Einsprenglinge überwiegend Orthoklasperthit, der meist stark korrodiert ist; stärker zurücktretend albitreicher Oligoklas; beide Feldspäte sind schwach kaolinisiert; daneben z. T. geflaserte Nester von Quarz, Biotit, Sericit und Chlorit. Die Grundmasse ist mikrogranitisch und quarzreich.

Die Zersetzungsrinde (817b) ist 2—3 mm dick; sie ist hellgrau verfärbt und wird von dem dunkelgrauen, frischen Gestein (817a) durch eine sehr dünne, in der Analyse nicht ausgeschiedene brauneisenreiche Zone getrennt.

Nr. 821: Aplit, gefischt in der Kieler Bucht. Mineralogische Zusammensetzung nach Prof. Lehmann: Wesentliche Gemengteile: Mikroklin, Orthoklas, albitreicher Oligoklas und Quarz; Nebengemengteile: Auffallend frischer Biotit (gelegentlich mit schmalem Magnetit-Saum als Anzeichen beginnenden opacitischen Zerfalles), reichlich Titanit und vereinzelte Zirkon-Kriställchen und kleine Fetzen olivgrüner Hornblende.

Diese Probe zeigt eine mächtig entwickelte mehrgliedrige Zersetzungsrinde von insgesamt 3—4 cm Dicke; auf den sehr hellen, rötlich-weißen Kern (821a) folgt mit unscharfer Grenze eine 1—20 mm dicke schwärzlich-graue Zone (821b). Diese grenzt mit scharfer, unregelmäßig-buchtförmig-verlaufender Grenzlinie an eine 5—15 mm dicke, durch Brauneisen braun gefärbte Zone (821c); die Brauneisen-Färbung nimmt nach außen hin ganz allmählich ab; es folgt nach außen hin mit wenig scharfer innerer Begrenzung eine etwa 1 cm dicke, fast weiße Bleichungszone (821d). In einem quer durch die gesamte Zersetzungsrinde gelegten Dünnschliff ist nur die Zone 821c durch ihren Brauneisengehalt schwach erkennbar; im übrigen zeigen die Mineralien der drei Zersetzungszone gegenüber dem frischen Gestein kaum eine sichtbare Veränderung.

Nr. 822: Glaukonit-Sandstein, gefischt in der Kieler Bucht. Der glaukonit- und kalkspatreiche Quarzsandstein (822a) zeigt eine nach innen scharf begrenzte, 2—15 mm dicke Zersetzungsrinde (822b), die sich durch ihre rostbraune Farbe stark von dem graugrünen Kern abhebt.

Über die zum Vergleich herangezogenen terrestrisch zersetzten (verwitterten) Gesteine Nr. 818 (Basalt aus dem Vogelsberg) und E (Amphibolit von der Eggeralm) wurden schon oben Angaben über die Fundumstände und die Beschaffenheit der Verwitterungsrinde gemacht.

Die Ergebnisse der chemischen Untersuchung sind in den beige-fügten Analysentafeln zusammengestellt. Um den Vergleich zwischen der Zusammensetzung des frischen und des zersetzten Gesteins zu erleichtern, habe ich genau wie in einer früheren Arbeit (Hummel 1931) in besonderen Tafeln die „Meßzahlen der chemischen Veränderung“, d. h. die Quotienten Rinde/frisches Gestein zusammengestellt.

Die Meßzahlen der chemischen Veränderung sind dasselbe, was Großer in verschiedenen neueren Arbeiten als „Reihungszahlen“ bezeichnet hat. Großer hat die theoretische Bedeutung dieser Zahlen eingehend erörtert; ich kann mich seinen Ausführungen in allen wesentlichen Punkten anschließen und verweise auf dieselben, da sie sehr beachtenswerte Gesichtspunkte für die Auswertung der chemischen Analysen von Verwitterungsprofilen u. dgl. enthalten. Zurückweisen muß ich es allerdings, wenn Großer (1937b, S. 204) behauptet, ich hätte die von mir zusammengestellten „Meßzahlen der chemischen Veränderung“ unrichtig gedeutet, bzw. ausgewertet. Ich habe in meiner diesbezüglichen Veröffentlichung (Hummel, 1931, S. 481—483) ausdrücklich betont, daß die Meßzahlen nur relative Zu- oder Abnahme anzeigen; in der Bezeichnung „relativ“ sind all die Einschränkungen enthalten, die von Großer in eingehender theoretischer Erörterung dargelegt wurden; auf die theoretische Bedeutung der Meßzahlen bin ich nicht näher eingegangen, weil das Ziel meiner Abhandlung auf anderem Gebiet lag.

Großer hat die Meßzahlen, bzw. Reihungszahlen der von ihm untersuchten Analysen in graphischer Darstellung zu „Reihungsbildern“ zusammen-

gefaßt. Ich verzichte auf eine entsprechende Darstellung, weil sich aus dem Reihungsbild im vorliegenden Falle nicht wesentlich mehr ergibt als aus der tafelmäßigen Zusammenstellung der Meßzahlen.

Ein erstrebenswertes Ziel der hier niedergelegten Untersuchungen hätte es sein müssen, Gesetzmäßigkeiten zu zeigen, durch welche sich die halmyrolytische Zersetzung von der terrestrischen Verwitterung unterscheidet. Leider zeigen die Analysentafeln, daß in dieser Hinsicht kein klares Ergebnis zu erzielen ist. Die hier zusammengestellten Meßzahlen (Tab. 3) scheinen zwar zu ergeben, daß die Tonerde in den meerischen Zersetzungsringen weniger angegriffen wurde als in den terrestrisch entstandenen Rinden, während bei der Magnesia das umgekehrte Verhältnis vorliegt; zieht man jedoch auch die von Großer (1936) veröffentlichten Analysenzahlen zum Vergleich heran, so erweist sich dieses Ergebnis als Zufall.

Aus dem Vergleich der Salzsäure-Auszüge (Meßzahlen Tab. 5) scheint sich zu ergeben, daß KOH-lösliche Kieselsäure und die HCl-lösliche Tonerde terrestrisch stärker vermindert wurden als marin, während wiederum bei der Magnesia das umgekehrte Verhältnis zu erkennen ist; ich möchte jedoch auf diese Feststellung keinen besonderen Wert legen, da es sich auch dabei um ein Zufallsergebnis handeln kann; größere entsprechende Vergleichsreihen für terrestrische Verwitterung stehen bisher nicht zur Verfügung.

Nach meinen früheren Ergebnissen war zu erwarten, daß im Verhalten des Eisens und des Kalis ein besonderes Kennzeichen der halmyrolytischen Veränderung liegt; dies tritt jedoch (abgesehen von dem unten besprochenen Einzelfall) in der Gesamtheit der vorliegenden Untersuchungsreihe nicht klar in Erscheinung. Kali und Eisen verhalten sich in den halmyrolytischen Rinden nicht grundsätzlich anders als in den terrestrischen Rinden.

Eine Erklärung für die „Gesetzlosigkeit“ der Ergebnisse ist z. T. darin zu erblicken, daß die Ausgangsgesteine zu verschiedenartig sind. Einigermassen vergleichbar sind nur Nr. 816 (Diabas) und 818 (Basalt); diese beiden Proben zeigen in den Meßzahlen (Tab. 3) eine stärkere relative Anreicherung des Eisens und des Kalis in der meerischen Rinde, dagegen eine stärkere Anreicherung der Magnesia in der terrestrischen Rinde. Auffallend ist, daß in den beiden genannten Proben (816 und 818) ein ähnliches zahlenmäßiges Verhältnis bei denselben Stoffen (allerdings nicht für Gesamt-Fe, nur für Fe_2O_3) auch in den Meßzahlen für die Salzsäureauszüge (Tab. 5) zu erkennen ist; dies muß dahin gedeutet werden, daß die fraglichen Stoffe in ihrer relativen Anreicherung nicht als reaktionsträge Rückstände zu betrachten sind, sondern daß sie an den Zersetzungsreaktionen beteiligt sind, und daß sie dabei in neue, nunmehr im Gegensatz zum Ausgangsmaterial salz-

säurelösliche Zustandsformen übergehen; dies weist also auf die beginnende Neubildung kali- und eisenhaltiger Mineralien in der halmyrolytischen Rinde und magnesiahaltiger Mineralien in der terrestrischen Rinde hin. Dies kann als Bestätigungen meiner früher auf anderer Grundlage aufgestellten Theorie der Eisen- und Kali-Anreicherung bei der Halmyrolyse betrachtet werden.

Ich möchte auf dieses Ergebnis hinweisen, ohne jedoch allzu großen Wert darauf zu legen; denn die auf einem einzigen Analysenpaar aufgebauten Schlußfolgerungen sind zu unsicher, als daß man ihnen allgemeine Bedeutung beilegen könnte.

Die Unklarheit der Ergebnisse liegt ferner auch darin begründet, daß die untersuchten Zersetzungsringen nur die ersten Anfänge halmyrolytischer Zersetzung wiedergeben; an den Stellen, von denen die Proben stammen, hat das Meerwasser nicht ganz den Salzgehalt des offenen Weltmeeres; außerdem hat das Meerwasser nur verhältnismäßig kurze Zeit auf die Gesteine einwirken können. Es ist daher durchaus erklärlich, wenn die Zersetzungserscheinungen noch sehr unvollkommen sind; abgesehen von der Ausscheidung von Brauneisen ist noch keinerlei Neubildung von Mineralien erfolgt, die mit mineralogischen Methoden erkennbar wäre. Der von der Halmyrolyse angestrebte Gleichgewichtszustand ist also noch längst nicht erreicht. Die untersuchten Zersetzungsringen sind nicht anders zu beurteilen als ein „unteifes“ festländisches Verwitterungsprofil, das ebenfalls die allgemeinen Veränderungen des betreffenden Bodentypus nur sehr unvollkommen oder gar nicht erkennen läßt.

Eine Verschleierung des wahren chemischen Vorganges der Rindenbildung kann sich weiter daraus ergeben, daß die Korngröße der untersuchten Gesteine (vor allem bei Nr. 815, 821 und E) ursprüngliche chemische Unterschiede der untersuchten Teile nicht ganz ausschließt. Bei völlig ausgereiften Profilen werden diese ursprünglichen Unterschiede ziemlich bedeutungslos werden, aber die schwachen Zersetzungserscheinungen unserer Proben können durch diese Unterschiede stark verschleiert werden.

Hervorzuheben ist noch, daß die voll ausgebildeten Profile der meerischen Zersetzungsringen eine äußerliche Ähnlichkeit mit einem Podsol-Bodenprofil besitzen; besonders deutlich ist dies bei Nr. 821 erkennbar: 821d entspricht der Bleichsandzone, 821c dem Ortsteinhorizont. Die Ähnlichkeit ist allerdings nur äußerlich und bedingt durch die übereinstimmende Wanderung des Eisens. 821d ist eisenärmer geworden, während in 821c (und 821b) das Eisen angereichert wurde (auffallenderweise hat 821b trotz der fehlenden Braunfärbung einen höheren Fe_2O_3 -Gehalt als die braune Zone 821c). Abgesehen von dieser Eisenwanderung stimmt 821d in seiner chemischen

Beschaffenheit nicht mit einem Bleichsandhorizont überein; denn der Gehalt an Tonerde und Alkalien ist größer als in den tieferen Zonen. Die Wanderung des Eisens beruht also in dem halmyrolytischen Profil auf ganz anderen Bedingungen als im Podsol-Boden.

Zusammenfassend ist folgendes festzustellen: Die halmyrolytischen Zersetzungsringen, die unter dem Einfluß des Ostseewassers auf kristallinen Geschieben entstanden sind, können auf Grund der vorliegenden Untersuchungsreihen nicht in ihrer Gesamtheit und grundsätzlich von terrestrisch entstandenen Verwitterungsringen unterschieden werden. Dies liegt teils daran, daß die Zersetzungserscheinungen noch nicht vollausgereift sind, teils auch an der Ungleichmäßigkeit des Ausgangsmaterials. Nur mit sehr geringer Urteilssicherheit läßt sich an zwei Proben basischer Eruptivgesteine erkennen, daß bei der halmyrolytischen Zersetzung Eisen und Kali, bei der terrestrischen Verwitterung dagegen Magnesia relativ angereichert wird; die Salzsäureauszüge beweisen, daß diese relative Anreicherung unter Umsetzung und Neubildung magnesia- bzw. eisen- und kalireicher Stoffe erfolgt. Das äußerlich an ein Podsol-Profil erinnernde Profil der halmyrolytischen Zersetzungsringen hat nach der Art des Vorgangs nichts mit der terrestrischen Podsol-Verwitterung zu tun, da aus der gebleichten Rinde nur das Eisen, nicht jedoch die Alkalien und die Tonerde ausgelaugt wurden.

Literaturverzeichnis.

Großer, G., Die „nordische Verwitterung“. Z. Bodenkunde u. Pflanzenernährung 1 (46), 57—88, Berlin 1936. — Derselbe, Ein einfaches Verfahren zur Darstellung der Veränderungen im Chemismus der Gesteine durch Verwitterung. Fortschritte der Mineralogie usw. 21, 37—49, Berlin 1937 (1937a). — Derselbe, Die Veränderungen im Chemismus der Eruptivgesteine durch die Verwitterung. Chemie der Erde 11, 73—216, Jena 1937 (1937b). — Harrassowitz, H., Studien über mittel- und südeuropäische Verwitterung. Geol. Rundschau, 17a (Steinmann-Festschrift), 122—210, Berlin 1926. — Hummel, K., Die Entstehung eisenreicher Gesteine durch Halmyrolyse (= submarine Gesteinszersetzung). Geol. Rundschau 13, 40—81, 97—136, Berlin 1922. — Derselbe, Grünerden Südtirols und sonstige halmyrolytische Eisensilikate. Chemie der Erde 6, 468—551, Jena 1931.

Erläuterungen zu den Analysen-Tafeln.

Es bedeutet jeweils „a“ das frische Gestein, „b“ die zugehörige Zersetzungsrinde. 815 = Aplit; 816: quarzhaltiger Diabas; 817: Quarzporphyr; 821: Aplit; 822: Glaukonit-Sandstein; [Nr. 815—822 sind nordische Geschiebe mit halmyrolytischer Zersetzungsrinde vom Grund der Ostsee; bei Nr. 821 ist a, b, c, d eine Zersetzungsreihe vom frischen Gestein (a) bis zur äußersten Rinde (d)]. Nr. 818: Basalt aus dem Vogelsberg; E: Amphibolit von der Eggeralm, beide mit Verwitterungsrinde. Die Nummern 815—822 sind Sammlungsnummern; die Proben befinden sich in der Sammlung des Geologischen Instituts der Universität Gießen.

	815a	815b	816a	816b	817a	817b	821a
SiO ₂	73,90	74,20	39,68	39,88	73,02	73,96	76,60
TiO ₂	45	24	4,88	5,21	35	28	20
Al ₂ O ₃	12,96	13,71	15,32	14,59	14,69	14,41	12,97
Fe ₂ O ₃	1,01	1,08	5,26	10,13	1,09	1,15	1,46
FeO	1,73	40	12,39	8,71	1,30	1,01	43
MnO	05	02	42	44	07	07	06
MgO	23	14	2,91	2,17	09	14	08
CaO	70	49	8,68	8,19	52	52	28
Na ₂ O	2,10	2,52	2,25	2,28	3,32	3,36	3,56
K ₂ O	5,52	6,37	95	97	5,19	4,02	4,21
P ₂ O ₅	09	08	44	62	08	09	Sp.
SO ₃	03	Sp.	02	03	03	05	Sp.
Sulfid-S	Sp.	—	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	—
CO ₂	12	—	3,26	3,80	04	20	—
H ₂ O über 110° .	1,10	67	1,66	1,87	25	43	10
H ₂ O unter 110° .	08	18	1,82	1,05	05	17	—
Summe	100,07	100,10	99,94	99,94	100,09	99,86	99,95
Gesamt-Fe	2,04	1,06	13,30	13,85	1,77	1,58	1,35
Gesamt-H ₂ O . . .	1,18	85	3,48	2,92	30	60	10

	815a	815b	816a	816b	817a	817b	821a
al	46,2	49,0	22,5	22,2	48,5	50,4	48,7
fm	15,7	8,4	47,4	47,8	11,8	11,8	10,4
c	4,5	3,2	23,2	22,7	3,1	3,3	1,9
alk	33,6	30,4	6,9	7,3	36,6	34,5	39,0
si	447	450	99	103	409	439	488
ti	2,0	1,1	9,1	10,1	1,5	1,2	,96
p	2	2	46	7	2	2	—
co ₂	1,0	—	11,1	13,4	3	1,6	—
h ⁺	22,2	13,5	13,8	16,1	4,7	8,5	2,1
h [—]	1,6	3,6	15,1	9,1	9	3,3	—
h (Summe von + und —)	23,8	17,1	28,9	25,2	5,6	11,8	2,1
mg	13	15	23	17	063	106	074
k	63	62	22	22	51	44	44
o	29	59	21	41	39	44	67
si'	234	258	128	129	246	238	256
qz	+ 213	+ 192	— 29	— 26	+ 163	+ 201	+ 232

belle 1.

analysen.

821b	821c	821d	822a	822b	818a	818b	E a	E b
76,93	76,78	76,21	53,54	60,34	49,18	49,02	49,51	48,22
18	19	13	11	Sp.	2,08	2,82	36	38
12,66	12,78	13,88	2,43	2,35	20,55	16,92	27,44	22,94
1,44	1,23	82	2,00	18,65	2,04	2,59	1,21	1,89
61	69	29	10,08	14	8,71	8,28	3,60	4,18
06	06	04	16	68 ¹⁾	18	15	07	09
09	10	00	1,54	72	1,45	5,42	2,43	5,14
44	32	31	12,50	90	7,35	7,91	12,75	13,61
3,55	3,75	3,82	57	15	3,80	2,80	1,56	1,85
3,89	3,90	4,32	1,19	1,40	1,36	1,21	32	42
Sp.	Sp.	Sp.	14	40	30	51	05	08
Sp.	Sp.	Sp.	11	12	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
—	—	—	—	—	Sp.	Sp.	—	—
—	—	—	12,85	—	05	Sp.	Sp.	Sp.
15	12	21	1,25	3,90	1,61	1,68	57	1,18
10	0	03	53	1,34	62	79	26	24
100,10	99,92	100,15	99,90	100,09	99,88	100,10	100,13	100,22
1,48	1,40	79	9,86	13,15	8,61	8,25	3,64	4,57
25	12	24	1,78	5,24	2,23	2,47	83	1,42

¹⁾ Mn₂O₃.

belle 2.

Werte.

821b	821c	821d	822a	822b	818a	818b	E a	E b
47,7	48,0	51,2	4,9	7,2	33,5	25,6	41,3	31,5
11,4	10,9	6,4	44,7	82,3	32,1	43,8	19,4	29,6
3,0	2,2	2,1	45,9	5,1	21,8	21,7	34,9	34,1
37,9	38,9	40,3	4,5	5,4	12,6	8,9	4,4	4,8
492	489	476	183,5	362	136	126	126	113
88	92	60	35	—	4,3	5,4	69	67
—	—	—	2	88	35	55	061	084
—	—	—	60,1	—	18	—	—	—
3,2	2,6	4,4	14,3	68,0	14,9	14,4	4,8	9,2
2,1	—	64	6,1	23,0	5,7	6,8	2,2	1,9
5,3	2,6	5,04	20,4	91,0	20,6	21,2	7,0	11,1
074	088	13	17	068	19	47	48	61
42	41	43	58	86	19	22	12	13
61	54	60	17	92	17	11	12	11
252	256	261	118	122	150	136	118	119
+ 240	+ 233	+ 215	+ 65	+ 240	— 14	— 10	+ 8	— 6

Tabelle 3.
Meßzahlen der chemischen Veränderung¹⁾.

	815b/a	816b/a	817b/a	821d/a	822b/a	818b/a	E b/a
SiO ₂	1,00	1,00	1,02	99	1,34	99	98
TiO ₂	53	1,06	80	65	0	1,36	1,06
Al ₂ O ₃	1,05	95	99	1,07	1,00	82	84
Fe ₂ O ₃	1,07	1,91	1,06	56	6,66	98	1,57
FeO	23	70	78	68	0,1	95	1,16
Gesamt-Fe	52	1,12	89	59	1,25	96	1,27
MnO	40	1,00	1,00	67	3,82	83	1,29
MgO	61	74	1,56	1,13	48	3,72	2,12
CaO	69	94	1,00	1,11	07	1,08	1,07
Na ₂ O	1,20	1,01	1,02	1,07	28	74	1,19
K ₂ O	1,15	1,00	78	1,03	1,21	89	1,34
P ₂ O ₅	89	1,39	1,13	—	3,00	1,68	1,60
SO ₃	—	1,50	1,67	—	1,18	—	—
Sulfid-S	—	—	—	—	—	—	—
CO ₂	—	1,16	5,00	—	0	—	—
H ₂ O über 110° .	61	1,12	1,72	2,1	3,23	1,04	2,09
H ₂ O unter 110°	2,25	57	3,40	—	2,61	1,29	92
Gesamt-H ₂ O . .	71	84	2,00	2,4	3,05	1,11	1,72

¹⁾ Die Verhältniszahlen sind auf Grund der wasserfrei umgerechneten Bauschanalysen berechnet; die H₂O-Werte wurden bei der Umrechnung der Bauschanalysen entsprechend den übrigen Werten erweitert. Auf Wiedergabe der wasserfrei umgerechneten Bauschanalysenzahlen wurde verzichtet, da die betreffenden Werte nicht stark an den Werten der Tabelle 1 abweichen.

Ta-
Salzsäure-

	815a	815b	816a	816b	817a	817b	821a
SiO ₂ , HCl-lösl. .	13	07	08	09	07	07	08
SiO ₂ , KOH-lösl.	1,22	1,22	12,42	11,15	1,55	1,29	1,25
TiO ₂	04	01	2,88	1,59	24	16	09
Al ₂ O ₃ , HCl-lösl.	45	39	6,06	5,33	65	45	32
Al ₂ O ₃ , KOH-lösl.	Sp.	Sp.	30	15	0	Sp.	Sp.
Fe ₂ O ₃	43	67	4,88	6,70	81	44	78
FeO	1,66	23	9,65	6,34	1,08	86	38
MnO	05	01	36	37	06	06	04
MgO	09	08	1,54	1,52	08	10	03
CaO	16	11	4,30	5,18	27	28	24
Na ₂ O	06	04	14	21	06	12	10
K ₂ O	10	10	05	24	12	14	12
P ₂ O ₅	05	04	23	59	05	06	Sp.
SO ₃	03	Sp.	02	03	03	Sp.	Sp.
	4,47	2,97	42,91	39,49	5,07	4,03	3,43
Rückstand. . .	94,32	96,25	50,32	53,70	94,70	95,28	96,62
H ₂ O + CO ₂ . .	1,30	85 ¹⁾	6,74	6,72	34	80	10 ¹⁾
	100,09	100,07	99,97	99,91	100,11	100,11	100,15
Gesamt-Fe . .	1,59	64	10,91	9,62	1,41	98	85

¹⁾ Nur H₂O.

Tabelle 5.

Meßzahlen der chemischen Veränderung der Salzsäureauszüge.

	815b/a	816b/a	817b/a	821d/a	822b/a	818b/a	Eb/a
SiO ₂ , HCl-lösl. .	54	1,13	1,00	88	33	1,15	27
SiO ₂ , KOH-lösl. .	1,00	90	83	70	1,45	63	26
TiO ₂	25	55	67	89	0	77	2,37
Al ₂ O ₃ , HCl-lösl. .	87	88	69	1,34	1,41	32	26
Al ₂ O ₃ , KOH-lösl. .	—	50	—	—	—	1,40	0
Fe ₂ O ₃	1,56	1,37	54	72	9,88	77	94
FeO	14	66	80	58	0	91	60
MnO	20	1,03	1,00	75	3,50	1,00	1,00
MgO	89	99	1,25	66	33	6,67	1,53
CaO	69	1,20	1,04	79	04	68	26
Na ₂ O	66	1,50	2,00	50	1,25	84	77
K ₂ O	1,00	4,80	1,17	1,00	56	66	59
P ₂ O ₅	80	2,57	1,20	—	2,43	1,17	33
SO ₃	0	1,50	0	—	1,20	—	—
Löslicher Teil . .	66	92	79	77	89	74	32
Rückstand . . .	1,02	1,07	1,01	1,01	1,23	1,17	1,24
H ₂ O + CO ₂ . . .	65	99	2,35	2,40 ¹⁾	36	1,08	1,71 ¹⁾
Gesamt-Fe . . .	40	88	69	66	1,49	87	72

1) Nur H₂O.belle 4.
auszüge.

821b	821c	821d	822a	822b	818a	818b	E a	E b
08	07	07	27	09	82	94	41	11
1,17	1,81	88	3,85	5,56	16,08	10,14	12,07	3,18
13	15	08	02	Sp.	66	51	08	19
44	39	43	1,45	2,04	10,15	3,28	8,46	2,23
Sp.	Sp.	Sp.	0	Sp.	30	42	15	Sp.
83	1,06	56	1,85	18,27	2,19	1,68	49	46
40	37	22	9,39	0	5,47	4,97	72	43
04	03	03	16	56	11	11	02	02
03	02	02	1,36	45	72	4,80	47	72
31	22	19	12,42	54	1,86	1,26	3,62	94
11	07	05	08	10	38	32	22	17
14	10	12	41	23	32	21	17	10
Sp.	Sp.	Sp.	14	34	24	28	03	01
Sp.	Sp.	Sp.	10	12	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
3,68	4,29	2,65	31,50	28,30	39,30	28,92	26,91	8,56
96,20	95,70	97,20	53,94	66,38	58,50	68,53	72,40	90,10
25 ¹⁾	12 ¹⁾	24 ¹⁾	14,63	5,24 ¹⁾	2,28	2,47 ¹⁾	83 ¹⁾	1,42 ¹⁾
100,13	100,11	100,09	100,07	99,92	100,08	99,92	100,14	100,08
89	1,03	56	8,59	12,78	5,78	5,03	90	65

1) Nur H₂O.

Über photolytisch neutralisierte Elementarstoffe der Fluorite.

Von Josef Hoffmann.

Das Schrifttum teilt mit, daß farbige, natürliche Fluorite Alkalität nicht nachweisen lassen¹⁾. Beim Verfolgen lichtchemischer Umsetzungen bei verschiedenen Halogeniden zog ich vergleicheshalber auch CaF_2 , synthetisch und als Fluorit, mit heran. Dabei ergab sich, daß die eingangs angeführte Behauptung mindestens ausnahmsweise nicht zutrifft. Wenn derartige Ausnahmen im nachfolgenden mitgeteilt werden, so möchte ich gleichzeitig betonen, daß es sich bei meinen Untersuchungen keinesfalls um eine systematisch geregelte Untersuchung über Nachweisbarkeit neutralisierter Salzbestandteile der Flußspäte handelt, sondern um Einzelfälle weniger Fundorte, somit um zufällige Vorkommen.

1. Verhalten weißer Fluoritkristalle, Fürstenberg, gegen β - und γ -Strahlen.

Bei einer Bestrahlenbehandlung von Scheelitkristallen, Fürstenberg, unterlag auch eine kleine Druse weißer Fluorithexaeder durch acht Tage der β - und γ -Bestrahlung von 610 mg Radiumelement (Institut für Radiumforschung, Akad. Wissensch. Wien). Sie färbte sich zunächst in Übereinstimmung mit Hans Leitmeier²⁾ hellblau an. Weder der bestrahlte Kristall, noch sein, im Dunkeln hergestelltes Pulver ließ bei Benutzung der empfindlichsten Indikatoren alkalische Reaktion nachweisen, ein Ergebnis, daß allerdings mit den beobachteten

¹⁾ C. Doelter, Handbuch Min. IV/3; S. 239: dunkle Fluorite ergeben keine alkalische Reaktion; S. 206: Doelter prüfte Völsendorfer Fluorit mit Phenolphthalein und stellte neg. Alkalität fest.

²⁾ Hans Leitmeier, Tscherms. Min. u. Petr. Mitt. 38 (1925), XXVIII, Untersuchungen über die Einwirkung von Ra-Strahlen auf Steinsalz, Flußspat und Quarz: Alle Fluorite färben sich, je nach Fundort, mit verschiedener Geschwindigkeit kobaltblau, ein Farbton, wie er in der Natur unbekannt ist. H. Leitmeier bestrahlte Cumberlander Fluorit bis zum tiefsten Schwarzblau und beobachtete die Entstehung einer lichtbeständigen Violettfärbung im Tageslicht.

Eigenschaften der Bestrahlungsfärbung im Einklang steht, denn die Färbung war sehr leicht zerstörbar. Sie verschwand restlos, während sie im Tageslicht lag; sie verschwand aber auch dann, wenn sonderbarerweise die bestrahlte Druse nur einige Minuten dem Licht ausgesetzt war, die notwendig waren, um sie aus dem Radiumsafe herauszunehmen, was entweder bei Tageslicht oder bei elektrischen Licht geschah. Nur in der Zeitdauer bis zur Zerstörung war ein Unterschied zu finden: in Tageslicht war die Färbung innerhalb fünf Stunden, bei Dunkellagerung innerhalb zwölf Stunden restlos zerstört. Ob die Rückionisation auch als reine Dunkelreaktion erfolgt, ist bisher nicht entschieden. Wahrscheinlich genügen hierzu geringe Mengen sichtbaren Lichtes als Impuls, den reversiblen Vorgang in entgegengesetzte Richtung in Gang zu setzen.

2. Das Verhalten synthetischer Calciumfluoridformen.

Zur Untersuchung wurden benutzt:

a) CaF_2 , chemisch reinst in Pulverform, teils als gefälltes und gereinigtes Salz ($\text{CaCO}_3 + \text{HF}$), teils als Präparat E. Merck.

b) kristallisiertes und kristallines CaF_2 , dargestellt aus einer $\text{NH}_4\text{HF} + \text{CaCl}_2$ -Fällung (gelatinös) durch Erhitzen mit chemisch reinsten Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 240° (zehn Stunden).

Die Pulverform a) wurde deshalb gewählt, weil bei vorgenommenen Parallelversuchen mit Natriumchloridpulver das entladene Halogen (nicht wie bei Steinsalz im Salze verblieb, sondern) aus der festen Masse herausgeschleudert und auch chemisch nachweisbar wurde. Während die Kriställchen frei bestrahlt wurden, waren die Pulver in beiden Fällen in dünnwandige (0,2 mm dicke Glaswände) Glasfläschchen eingeschlossen.

Ergebnis:

Trotz vierwöchentlicher Bestrahlung wurden die künstlichen Calciumfluoridkristalle nicht blau verfärbt. Die Pulver zeigten in beiden Fällen weder Verfärbung, noch Alkalitätsvergrößerung, oder Anzeichen verätzter Glaswände; nie konnte der scharfe Geruch des Fluor bemerkt werden.

Die negativen Ergebnisse reihen sich einerseits an die Mitteilung C. Doelters an, daß nicht alle Flußspatvorkommen durch künstliche Bestrahlung farbig veränderlich sind, andererseits erscheint die Widerstandsfähigkeit des Calciumfluoridgitters gegen Bestrahlung aus verschiedenen Gründen greiflich. Vermutlich handelt es sich bei den nicht veränderlichen natürlichen Flußspäten um besonders reine Formen und tadelosen Kristallgitterbau (Pohl). Der Widerstand

des Calciumfluorids gegen die Zerlegung durch unsichtbare Strahlung steht damit im Zusammenhang, daß

a) Erdalkalisalze allgemein schwerer und auch langsamer lichtchemisch verändern, als beispielsweise Alkalihalogenide, weil zur Neutralisation der Erdalkalitionen die Abspaltung zweier Elektronen (Anion) und deren Übertragung auf das Kation notwendig ist, während bei der Neutralisation eines Alkaliions nur ein Elektron in Frage kommt,

b) die Bindung der Metallionen mit Fluoridionen derart fest ist, daß hierbei sogar das stark lichtempfindliche Silberkation seine Lichtempfindlichkeit einbüßt.

3. Gaseinschlüsse Schlaggenwalder Fluorite.

Eine schwarzblaue Flußspatmasse, die ich auf den Halden der Schlaggenwalder Pinge sammelte, ließ während des Pulverns einen schwachen, aber ganz deutlich wahrnehmbaren stechenden Geruch feststellen. Ein dunkelblauschwärzliches Kristallaggregat, das ich mir aus einem Schacht der englischen Elizabeth-Zeche Schönfeld-Schlaggenwald heraufholte, ließ die gleiche Eigentümlichkeit in noch deutlicherer Weise, feststellen. Schließlich opferte ich für die Untersuchung noch eine Verwachsung dunkelbläuer und grüner Hexaeder, auf die weiße Fluoritkristalle auflagerten, die ich einst auf den Halden von Schlaggenwald nächst dem ehemaligen Kaiser Joseph-Stollen aufgelesen hatte. Dabei ließen sich nur beim Pulvern der farbigen Flußspatmassen, nicht aber bei den weißen Kristallen stechend riechenden Gaseinschlüsse feststellen. Es lag somit in den jüngeren Gebilden kein Fall vor, von dem Weinschenk berichtet, daß auch rein weiße Fluorite Stinkflüsse sein können.

4. Stark alkalische Fluorite.

Ein rotvioletter Flußspat von Wölsendorf und ein dunkelblauvioletter Flußspat aus der Elizabeth-Zeche in Schönfeld bei Schlaggenwald wurden gepulvert. An beiden wurde der bekannte Stinkflußgeruch wahrgenommen, und zwar am Schönfelder stärker als an dem Wölsendorfer. Beide Mineralpulver blieben durch vierzehn Tage hindurch im Schwefelsäure-Exsikator lagernd. Trotzdem schon viel früher das Pulver geruchlos zu sein schien, wurde es von Zeit zu Zeit wiederholt verrieben und unter einer Glasglocke liegen gelassen. Die angefeuchteten Pulver zeigten mit zwei verschiedenen zusammengesetzten Vier-Elf-Indikatoren alkalische Eigenschaft. Die Wasserstoffionenkonzentration war verschieden:

Wölsendorf: $\text{PH}_{7,5}$

Schönfeld: $\text{PH}_{8,5}$.

Damit ist erwiesen, daß natürlich gefärbte Flußspate alkalische Eigenschaften haben können¹⁾.

Da die Alkalität am Pulver weit klarer und leichter nachweisbar ist, als an nicht gepulverten Mineralstücken, so spricht es dafür, daß hierbei ähnliche Verhältnisse geschaffen wurden, wie sie bei Bestrahlung pulverigen Natriumchlorides vorlagen, wodurch²⁾ eine günstige räumliche Scheidung der gasförmigen und festen Spaltergebnisse der Natriumchloridphotolyse erreicht wird. Andernteils ist bewiesen, daß wenigstens in den vorliegenden Fällen ein Zusammenhang zwischen dem Stinkflußgeruch und der natürlichen Alkalität, somit auch der Färbung besteht. Es scheint daher ein Unterschied zwischen diesen³⁾ Stinkflüssen und jenen von Weinschenk untersuchten vorzuliegen, unter denen auch farblose Fluorite waren.

5. Fluoritgerüche.

Es ist zweifellos, daß Stinkflüsse verschieden riechen. Damit ist nicht erwiesen, daß der Grund der Gerüche tatsächlich wesensverschieden ist, denn Gerüche ändern sich bekanntlich sehr häufig schon durch den Grad ihrer Verdünnung⁴⁾. F. Heinrich legt der lichtchemischen Veränderung der Fluorite den Prozeß zugrunde:

1. $\text{CaF}_2 = \text{Ca}$ (Ursache der Färbung) + F_2 (Ursache des Stinkflußgeruches). Die Genesis der Fluorite besagt, daß bei der Verschiedenheit der Fluoritgerüche auch Wassermolekel als mitursächlich nicht ausschließbar sind. Weil Fluormolekeln mit Wassermolekeln zu verschieden riechenden Stoffen in Reaktion treten, so ist auch damit die Verschiedenartigkeit der Fluoritgerüche erklärbar. Hierbei sind die Phasen zu unterscheiden:

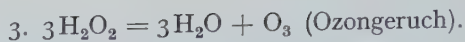


¹⁾ Wie eingangs mitgeteilt wurde, prüfte C. Doelter die Alkalität der Fluorite mit Phenolphthaleinlösung. Daß dieser Indikator ungleich unempfindlicher ist, als einer der Vier-Elf-Indikatoren, beweist beispielsweise das Ergebnis: Wird während des Evakuierens entwässertes NaCl mit Röntgenstrahlen behandelt, so zeigt der Vier-Elf-Indikator die Ionenkonzentration $\text{PH}_{8,5}$ an, während Phenolphthalein, das innerhalb des Bereiches $\text{PH}_{8,30}$ bis $\text{PH}_{10,00}$ reagiert, keine farbige Veränderung erbringt.

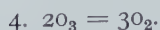
²⁾ J. Hoffmann, Photolyse des Natriumchlorides usw. Z. anorg. u. allg. Chem. 23 (1937).

³⁾ Nach Doelter, Handb. Min. V/3 wies man im Wölsendorfer Stinkfluß Fluor dadurch nach, daß man die mit Ammoniakwasser verriebenen Mineralpulver filtrierte, das Filtrat mit Natriumkarbonat versetzte und schließlich mit Schwefelsäure zersetzte, wobei Fluorwasserstoff frei wurde. Bei Verreiben des Fluoritpulvers mit KBr bzw. KCl wurde das freiwerdende Halogen (Br bzw. Cl) durch den Geruch wahrnehmbar.

⁴⁾ Vgl. beispielsweise den widerlichen Geruch konzentrierter Duftstoffe u. a. auch des Rosenöls, das in reiner Form ganz widerlich stinkt!



Das Abebben des Ozongeruches ist durch Umladung der Ozonmolekel erklärbar:



6. Fluoritfärbung.

Auf Verschiedenheit der Bestrahlungsfärbung der weißen Fluorite und der natürlichen wies vorerst Hans Leitmeier hin. Er führt wohl auch lichtblau gefärbte Flußspäte der Natur an, wie beispielsweise von Rauris, doch ist ihr Farbton gegenüber den künstlich bestrahlten, kobaltblauen Fluoriten verschieden. Er erklärt die Entstehung lichtbeständiger, violetter Färbung in der Natur durch Einwirkung von längerwelligen Lichtarten (Tageslicht). K. Przibram¹⁾ überführte durch Drucke von 10^3 kg/cm^2 grüne und blaugefärbte Fluorite in wärmebeständigere, violette. Die Piezochromie grüner und blauer Fluorite wurde als Verschiebung eines Absorptionsmaximums von 540 bis 600 $m\mu$ ermittelt. Durch Einflüsse der Drucke und der Wärme sind vermehrte Gitterstörung naturgemäß. Natürliche und durch Radium verfärbte Fluorite haben meist zwei Absorptionsmaxima: ein kurzwelliges (380—405 $m\mu$) und ein längerwelliges (575—650 $m\mu$)²⁾. Mollwo schrieb das langwellige Maximum kolloiden Komplexen zu. Fallweise gelang es, in Fluoriten auch Ultramikronen nachzuweisen. Nach Przibram unterscheiden sich Zonen Derbyshirer Fluoritkristalle bzgl. der Verfärbung, der Beständigkeit der Farbe und u. a. auch durch die Thermolumineszenz, in deren Spektrum, fallweise Terbium-, fallweise Samariumlinien überwiegen. Er findet, daß die Radiophotofluoreszenz nur bei Erden mit verhältnismäßig beständigen zweiwertigen Verbindungsformen auftritt. Infolge der abbauenden Wirkung der Radiumstrahlung und des Auftretens der blauen Bande bei abbauenden Erhitzen, wurden die breiten Fluoreszenzbanden dem Eu (II) und Yb (II) zugeordnet, was im Falle der blauen Eu (II)-Bande auch nachgewiesen werden konnte, während die rote Bande, nur als durch Sa (II) naheliegend gefunden wurde. Damit ist die Radiofluoreszenz der Fluorite auf einen einfachen Valenzwechsel zurückgeführt worden.

Daß Calciumatome für die Fluoritfärbung als ursächlich anzunehmen sind, bezeugen die Ergebnisse der Calciummetall dampfanfärbungen weißer Fluorite (Wöhler, Kasarnowski³⁾ u. Haberlandt⁴⁾.

¹⁾ K. Przibram, Ber. d. Ak. Wissenschaft IIa, 138, 263 (1929).

²⁾ K. Przibram, Z. Phys. 102, Nr. 5/6, 331—352, 1936.

³⁾ Z. anorg. Chem. (1905), 353.

⁴⁾ H. Haberlandt u. A. Schiener, Z. Krist. (A) 90, 193—214, 1935 und H. Haberlandt, Ak. Anz. Wien. Juli 1933, sowie Ber. d. Ak. Wiss. IIa (1934) Mitt. Ra-Inst. 346.

Löw¹⁾ schreibt einer Cerform, möglicherweise einem Cerfluorid, die Verfärbbarkeit bei Bestrahlungen zu, wofür allerdings bisher spektroskopisch keine Anhaltspunkte aufgefunden wurden. Da es sich aber um verdeckte Spuren handeln konnte, die erst durch einen Wertigkeitswechsel, ähnlich wie es bei blauverändernden Cergläsern der Fall ist, die Photolyse des Calciumfluorides katalytisch ermöglichen, wurden Calciumfluoridgemenge mit folgenden Verbindungen der Bestrahlung unterworfen:

CaF_2 zu je 1⁰/₀₀ Cerooxyd, Ce_2O_3 , bzw. CeO_2 Cerioxyd, sowie Certrioxyd CeO_3 , ferner CeF_3 , Cerfluorid und CeF_4 , Certetrafluorid. Zur Bestrahlung wurden benutzt die β - und γ -Strahlen von 610 mg Radiumelement. Da das Ergebnis negativ blieb (4 wöchentliche Bestrahlungsdauer), darf eine Cerform mit Wahrscheinlichkeit als Katalyt für die Photolyse der Fluorite als ausgeschlossen gelten.

7. In Frage kommende natürliche Strahlungen, die Fluorite verändern.

C. Doelter führt Fluorite an, die infolge eingeschlossener Beimengungen²⁾ radioaktiv gefunden wurden, fügt aber hinzu, daß tiefblauviolette Fluorite von Schlaggenwald in Böhmen keine nachweisbare Radioaktivität ergaben. K. Przibram hebt hervor, daß das kurzwellige Absorptionsmaximum der Fluorite durch Radiumbehandlung erhöhbar ist und daß im Naturzustand auf radioaktive Einflüsse geschlossen werden kann. Man³⁾ fand auch, die roten Fluoreszenzen im Naturzustand mit allen Anzeichen natürlicher Radiophotofluoreszenz. Daß nun tatsächlich auch für die Schlaggenwalder Fluorite radioaktive Einflüsse für Bestrahlungsverfärbungen in Betracht zu ziehen sind, bezeugen die Tatsachen:

Das Auftreten bestrahlungsfarbiger Quarzarten neben Flucriten, die beim Erwärmen entfärben und deren natürliche Färbung durch anschließende Radiumbestrahlung wieder erzielbar ist: Rauchquarze und Amethyste, ferner die Feststellung radioaktiver Stollenwässer, und zwar sowohl in Schlaggenwald, wie im benachbarten Schönfeld und schließlich das gelegentlich des Bahnbaues (Elbogen-Karlsbad) in

¹⁾ C. Doelter, Handb. Min. V/3, 194.

²⁾ Es können hierbei auch die von H. Haberlandt entdeckten Verfärbungshöfe angeführt werden, die in einzelnen Fällen ohne Herstellung von Dünnschliffen mikroskopisch beobachtbar sind. Außerdem läßt sich nach dem Glühen bei manchen Fluoriten Uran an seinen Fluoreszenzbanden nachweisen; vgl. H. Haberlandt, B. Karlik und K. Przibram, Zur Fluoreszenz des Fluorits, Ak. Ber. IIa 144, 77, 1935 und 135, 1935, ferner Haberlandt, Ak. Ber. IIa, 145, 341, 1936.

³⁾ H. Haberlandt, Lumineszenz an Fluoriten, Ak. Ber. IIa, 141, 441, 1932 sowie 142, 29, 1933).

Schlaggenwald entdeckte reichliche Vorkommen sekundärer Uranmineralien, namentlich Uranocker und verschiedene Uranglimmer¹⁾).

Zusammenfassung.

Es wird berichtet, daß natürlich gefärbte Fluorite zweier Fundorte, zum Unterschied von verschiedenen künstlich bestrahlten Flußspäten und Calciumfluorid infolge ihrer Wasserstoffionenkonzentration bis PH_8 natürliche Alkalität haben. Als Auslöser photolytischer Verfärbung der Fluoride wurden Cerverbindungen ausgeschlossen. Die Verschiedenheit der Stinkflußgerüche läßt sich deshalb auf Wasser Spuren, die infolge der Genesis der Fluorite anzunehmen sind, zurückführen, weil sie Fluorgas zu zwei ganz verschieden riechenden, völlig verschiedenen, chemischen Substanzen umsetzen. Es wird ferner auf das Vorkommen sekundärer Uranmineralien in Schlaggenwald (Kaiserwald, Nähe von Joachimsthal) hingewiesen, die dafür sprechen, daß auch an diesen Fundstätten, radioaktive Strahlungen, ganz abgesehen von anderen Erdstrahlungen, die Bestrahlungsveränderungen der Fluorite ermöglicht haben konnten.

¹⁾ Josef Hoffmann, Uranvorkommen von Schlaggenwald, Z. prakt. Geologie 12, H. 5, 1904.

Der rote See bei Witzenhausen, zugleich ein weiterer Beitrag zur rezenten und fossilen Verwitterung des Feldspatbasaltes.

Von E. Blanck (Ref.) und R. Themnitz.

Mit 3 Abbildungen im Text.

Im hessischen Berglande in der weiteren Umgebung von Witzenhausen an der Werra hat sich in der Zeit unmittelbar nach dem Kriege in einem verlassenen Basaltsteinbruch auf der Höhe des etwa 600 m hohen Hasselbühls¹⁾ unweit von dem bekannteren, noch etwas höher gelegenen Basaltkegel des Bilsteins ein kleiner See gebildet, dessen Zustandekommen einer unerwartet aus der Tiefe kommenden Quelle zugeschrieben wird. Seiner eigenartig roten Farbe wegen, die am besten mit der einer Tomatensuppe verglichen werden kann, verdankt er die Benennung „roter See“.

Nicht nur seine rote Farbe, sondern auch seine hohe Lage inmitten von schroffen Basaltwänden und somit das Bild eines kleinen Kratersees an einem der schönsten Aussichtspunkte des Kaufunger Waldes vortäuschend, haben ihn zu einem besonderen Naturphänomen gestempelt, dessen Ruf weit über die engere Heimat hinausgeht und alltäglich zur Sommerzeit eine Unzahl von Ausflüglern an sich zieht. Jedoch nicht nur seitens des Naturbeschauers hat der rote See seine Aufmerksamkeit erregt, sondern auch die Wissenschaft hat sich seiner zur Erklärung des Zustandekommens des eigenartigen Phänomens angenommen, und zwar insbesondere die Chemie, da sie in ihm eine natürliche kolloide Lösung von großem Ausmaß erblickt²⁾, so daß man den roten See auch wohl die Bezeichnung „Kolloidsee“ verliehen hat. Aber über die eigentliche Herkunft der den See färbenden Bestandteile ist bisher noch nichts näheres bekannt geworden, man nimmt vielmehr meistens an, daß sie ihre Anwesenheit den aus den gleichfalls in der

¹⁾ Auch Hessel- oder Hässelbühl genannt.

²⁾ E. Wedekind, Der rote See bei Witzenhausen an der Werra, ein natürliches Kolloidgewässer. Ber. d. Vereins für Naturkde. zu Kassel 1919—1925, Kassel 1925, S. 163—169.

Nähe des Sees anstehenden rotgefärbten Buntsandsteinschichten hervorgehenden Detritusmaterialien verdankt. Da diese Frage nicht allein vom geologischen Gesichtspunkt aus gelöst werden kann, sondern unmittelbar in den Bereich geologisch-bodenkundlicher Betrachtungsweise fällt, so haben wir seit einigen Jahren an der Beantwortung dieser Frage gearbeitet, obgleich wir uns von Anfang an der großen Schwierigkeit der Aufgabe bewußt waren, weil bekanntermaßen die letzten Aufbereitungsprodukte aller Gesteine, und auch um derartige Materialien

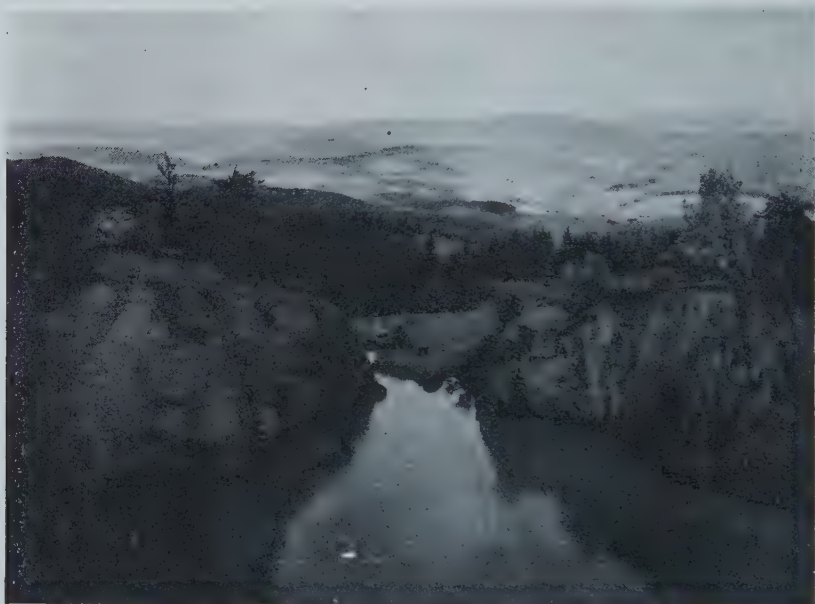


Abb. 1. Blick auf die Nordseite des roten Sees.

handelt es sich ja in den die Kolloidlösung des Sees ausmachenden Stoffteilen, stets von sehr ähnlicher Zusammensetzung und Beschaffenheit sind¹⁾).

Bevor wir jedoch an unsere Untersuchungen herantreten können, erweist es sich erforderlich, die geologisch-petrographischen Verhältnisse der näheren Umgebung des Sees kurz kennenzulernen, da ihre

¹⁾ Vgl. E. Blanck, Über die chemische Zusammensetzung des nach der Methode Schlösing-Grandeau gewonnenen Tons. Journ. f. Landw., Berlin 1912, S. 75. — Derselbe, Über die chemische Zusammensetzung des nach der Schlämmmethode von Atterberg erhaltenen Tons. Landw. Vers.-Stat. 91, Berlin 1918, S. 85. — E. Blanck und F. Preiß, Ein weiterer Beitrag zur chemischen Beschaffenheit des nach Atterbergs Schlämmmethode gewonnenen Tons. Journ. f. Landw. 1921, S. 73.

Kenntnis den Ausgangspunkt aller weiteren Ausführungen zu bilden hat.

Der an einzelnen Stellen je nach dem Stande des Wasserspiegels etwa bis zu 11 m tiefe See wird, wie schon angedeutet, fast allseitig von den Wänden des abgebauten Basaltes umgeben, nur an der Nordseite ist er unmittelbar zugänglich, da sich dort infolge des Abbaues der ursprüngliche Zugang des ehemaligen Steinbruches befindet. Jedoch nicht überall ist es der Basalt, der den See unmittelbar in schroffen Steilwänden umgibt, sondern auf der Süd- und z. T. auch auf der Südostseite bildet Haldenmaterial, z. T. gemischt mit tertiären und insbesondere mit Buntsandsteinmaterialien, die Umsäumung, da hier mittlerer Buntsandstein und Tertiärablagerungen, durchbrochen von Basalt, anstehen. Hier hat sich denn auch unmittelbar über dem Wasserspiegel und in direkter Nähe des Sees durch Anhäufung der Detritussubstanzen eine Art Strandbildung herausgebildet, die jedoch je nach dem Wasserstande des Sees mehr oder weniger an Umfang zu- oder abnimmt. Sie bildet mit den in ihrem Hintergrunde aufragenden Abbruchwänden des Steinbruches eine allmählich zu diesen aufsteigende Fläche, die von den abgerutschten Buntsandstein- und Tertiärbildungen, vermischt mit Basaltblöcken jeglicher Art, gebildet wird und mit der Tiefe der Lage an feinerem und sandigem Detritusmaterial von zumeist roter Farbe zunimmt. Dem eigentlichen Wasserspiegel des Sees dürfte schätzungsweise eine Größe von einem Hektar zu kommen¹⁾.

Vom geologischen Gesichtspunkt aus handelt es sich in dem z. T. abgebauten Steinbruch um einen Basaltkegel oder eine Kuppe, dessen Gesteinsmaterial zur Tertiärzeit auf dem durch tektonische Spalten vorgezeichneten Weg emporgedrungen und dort erstarrt ist, d. h. einen Entstehungsvorgang durchgemacht hat, der den meisten Basaltvorkommnissen unseres Gebietes sowohl im hessischen als auch südhanoverschen Anteil eigentümlich ist²⁾. Eine Vulkankuppe als solche liegt jedenfalls nicht vor, wenngleich auch beim Aufdringen der heißflüssigen Basaltmagmen Kontaktwirkungen auf die Nebengesteine ausgeübt worden sind. Als Nebengesteine kommen für unsere Lokalität Buntsandstein und Tertiärschichten in Frage, welch' letztere auf den Höhen des Kaufunger Waldes in kleinen, in Depressionen des unter-

¹⁾ Nach persönlicher Mitteilung des Herrn Försters Messerschmidt, dem auch an dieser Stelle der aufrichtigste Dank ausgesprochen sei, und zwar sowohl für seine weitgehende Unterstützung unserer Arbeiten an Ort und Stelle als auch für seine stets freundlichst gewährten Auskünfte über alle den See betreffenden Fragen.

²⁾ Vgl. u. a. F. Moesta, Erläuterungen zu Blatt Großalmerode der Geolog. Spezialkarte von Preußen. Berlin 1886, S. 33.

lagernden Buntsandsteins liegenden und z. T. von Basalt überdeckten Resten vorkommen, die durch den Basalt vor der Erosion geschützt worden sind und damit erhalten blieben. Der Buntsandstein, und zwar in seiner mittleren Abteilung, d. h. Hauptbuntsandstein, umrandet mit Ausnahme des nördlichen Anteils das Basaltvorkommen und dessen Schuttmaterialien, während die sonstige Umrandung, durch unteren Buntsandstein gestellt wird. Da jedoch der untere Buntsandstein nicht unmittelbar an den Basaltbruch d. h. an das Innere desselben heranreicht, so sind seine Bestandesmassen ohne Einfluß auf die Beschaffenheit der den See färbenden Bestandteile. Außer dem Basalt können daher nur solche der Tertiärlagerungen und des mittleren Buntsandsteins hierfür in Frage kommen, so daß bei unseren Untersuchungen zunächst nur auf diese Rücksicht zu nehmen war. Des weiteren war jedoch auch dem Umstande Rechnung zu tragen, daß die Gesteinsbildungen besagter Formationen nicht nur im frischen ursprünglichen Zustande als Randbildungen des Sees auftreten, sondern auch mehr oder weniger starken Umwandlungen ausgesetzt gewesen sind, die sie nicht nur den Einflüssen der Jetztzeit, sondern auch denjenigen früherer geologischer Zeitentwicklung, insbesondere der Tertiärzeit, zu verdanken haben. Hier kommt besonders der Basalt in Frage, von dem hinlänglich bekannt ist, daß sich seine Verwitterung zur Tertiärzeit in ganz anderer Richtung als unter den heutigen Einflüssen vollzogen hat¹⁾.

Bevor jedoch hierauf eingegangen werden soll, erscheint es noch erforderlich, die Beschaffenheit des Sees, sowohl was das Wasser selbst anbetrifft als die in ihm schwebend enthaltenen, färbenden Substanzen anbelangt, kennenzulernen, indem wir auch hier zunächst auf die schon bisher von anderer Seite festgestellten Erkenntnisse hinweisen, ohne jedoch den eigentlichen kolloidchemischen Verhältnissen Rechnung zu tragen, wie sie des näheren in der schon angeführten Veröffentlichung Wedekinds mitgeteilt worden sind.

Nach E. Wedekind erhält man durch Ultrafiltration mittels eines Membranfilters aus dem Wasser des roten Sees „eine absolut klare und farblose Flüssigkeit, welche auffallend wenig Elektrolyte enthält“²⁾. Ersteres vermochten wir zu bestätigen, letzteres aber nur bedingt festzustellen, wie die späteren Untersuchungen zeigen werden. „Der bei 100° getrocknete Eindampfrückstand aus 1 l ultrafiltriertem Wasser“, so lautet es weiter bei dem Genannten, „beträgt durchschnittlich 0,1180 g, so daß das von den kolloid gelösten Teilchen befreite Wasser 0,0118 % echt lösliche Bestandteile enthält“ ... „was die

¹⁾ Vgl. u. a. E. Blanck, Verwitterungs- und Umwandlungserscheinungen an südhannoverschen Basaltvorkommen. *Chemie der Erde* 7, 540, 1932.

²⁾ E. Wedekind, l. c. S. 166.

Gesamtkonzentration an gelösten Bestandteilen des Seewassers anberührt, so wurde dieselbe nur roh durch Eindampfen bestimmter Volumina und Wägen des bei Wasserbadtemperatur getrockneten Rückstandes ermittelt. Sie ergab sich zu rund 1‰. Hinsichtlich der stofflichen Zusammensetzung des kolloid gelösten Anteils, dem der See seine Färbung verdankt, wurde festgestellt, daß er frei von Calcium und Magnesium sei und SiO_2 zu 55,67 bzw. 56,36%, Al_2O_3 zu 32,66 bzw. 31,58% und Fe_2O_3 zu 12,01 bzw. 11,99% führe, während der auf einer Eisscholle gefundene Schlamm 62,07% SiO_2 enthielt, welcher höhere Gehalt auf Verunreinigung zurückgeführt wird. Die Frage, „ob das Hydrosol des Kolloidsees ein Eisenaluminiumsilikat oder eine Adsorptionsverbindung von Eisenhydroxyd mit Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd darstellt“, vermag er auf Grund seiner Befunde nicht zu entscheiden, und da der im Ultrafiltrat befindliche kristalloid gelöste Anteil zu gering war, mußte von einer quantitativen Analyse abgesehen werden, doch wird darauf hingewiesen, daß solcher „aus einem Gemenge von Chlornatrium und Natriumsulfat“ bestehe¹⁾.

Demgegenüber haben unsere eigenen Untersuchungen, die zum Ausgangspunkt etwa je 75—100 l Seewasser hatten und die mehrmals, nämlich in verschiedenen Jahren bei wechselnder Beschaffenheit des Wasserstandes und der Färbung des Sees vorgenommen wurden, nachstehend wiedergegebene Befunde erbracht. Auch bei unseren Untersuchungen zur Erlangung des „festen und flüssigen Hydrosols“, wurde in ähnlicher Weise vorgegangen, indem das Seewasser durch Membranfilter filtriert, der Rückstand bei 105° getrocknet und der Bauschanalyse unterworfen wurde. Das Filtrat wurde eingedampft, gleichfalls bei 105° getrocknet und gewogen, sodann geglüht und wieder gewogen und schließlich zur Abscheidung der Kieselsäure mit Salzsäure in üblicher Weise behandelt. Auf 100 l Seewasser berechnet enthielt dasselbe nach den Probeentnahmen im Sommer 1934, im Winter 1935 und im Sommer 1936 folgende Gehaltsmengen, wobei zu bemerken ist, daß der See 1934 und 1936 zur Zeit der Probeentnahme braun gefärbt, 1935 dagegen rot gefärbt erschien:

In 100 l	1934	1935	1936
Rückstand n. d. Filtration	4,7230 g	6,9736 g	1,0706 g
im Filtrat	3,6416 „	25,9233 „	5,5416 „
Gesamt	8,3646 „	32,8969 „	6,6122 „
Konzentration der See-			
wasserlösung	0,037‰	0,259‰	0,056‰
des Hydrosols	0,084‰	0,329‰	0,066‰

¹⁾ E. Wedekind, l. c., S. 168.

Die chemische Untersuchung dieser Anteile stellte sich folgendermaßen¹⁾:

Für den abfiltrierten Rückstand	1934 %	1935 %	1936 %
SiO ₂	54,33	44,82	41,82
TiO ₂	—	0,52	0,58
Al ₂ O ₃	17,52	28,05	20,40
Fe ₂ O ₃	10,45	11,05	10,50
Mn ₂ O ₄	—	—	—
CaO	1,42	0,93	1,29
MgO	10,02	2,16	4,20
K ₂ O	nicht bestimmt	1,36	nicht bestimmt
Na ₂ O		0,20	
Hydr. H ₂ O	3,52	8,97	18,06
Feuchtigkeit		2,01	
Summe	97,26	100,07	96,85

Für das Filtrat berechnet auf 100 l Wasser	1934 g	1935 g	1936 +g
SiO ₂	0,6622	3,2818	1,3588
TiO ₂	—	—	—
Al ₂ O ₃	0,1790	2,8928	0,4770
Fe ₂ O ₃	Sp.	Sp.	Sp.
Mn ₂ O ₄	—	—	Sp.
CaO	0,8582	1,1067	0,9397
MgO	0,1658	0,4787	0,3730
K ₂ O	0,5820	2,3523	0,2377
Na ₂ O	0,3906	7,7056	0,4205
P ₂ O ₅	—	—	—
SO ₃	0,8038	0,8879	0,7546
Cl und CO ₂	nicht bestimmt	nicht bestimmt	nicht bestimmt
organ. Substanz	„ „	7,2175	0,9707

Da wir erst später auf diese Befunde näher eingehen wollen, so sei hier nur an dieser Stelle im Vergleich zu den von Wedekind mitgeteilten Zahlen dargetan, daß sowohl hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung der Anteile des festen Rückstandes als auch bezüglich der im Seewasser gelösten Anteile recht erhebliche Verschiedenheiten bestehen, so daß, wie solches ja eigentlich auch ohne weiteres zu erwarten ist, von einer dauernd einheitlichen Zusammensetzung

¹⁾ Fast sämtliche in vorliegender Arbeit zur Wiedergabe gelangten Zahlenwerte, ausgenommen einige wenige Einzelfälle, in welchen das Untersuchungsmaterial nicht ausreichte, stellen das Mittel von zwei gut übereinstimmenden Bestimmungen dar.

nicht gesprochen werden kann. Insbesondere sind unsere Feststellungen von der Zusammensetzung der im Seewasser gelöst enthaltenen Bestandteile beträchtlich abweichend von denen Wedekinds, insofern nach diesen nur NaCl und Na_2SO_4 daran beteiligt sein sollen, während wir nicht nur diese, sondern vor allen Dingen auch SiO_2 , Al_2O_3 sowie Erdalkalien in durchaus starken Mengen nachzuweisen vermochten, deren Anwesenheit sicherlich vom größten Interesse sein dürfte, worauf jedoch erst später zurückzukommen sein wird.

Von den den See umrahmenden Gesteinen steht der Basalt, der dem olivinführenden Feldspatbasalt angehört, an erster Stelle. Außer im noch frischen Zustande als ein grauschwarzes feinkörniges bis fast dichtes Gestein (Probe 1) tritt er in einer Unzahl von Umwandlungsprodukten auf, die schließlich letzten Endes bei weiterer Zerlegung und Umwandlung in jene lockeren, dunkelschwarz bis dunkelbraun gefärbten Detritusmassen übergehen, welche an einzelnen Stellen der Felswände des Sees, die auch wohl gelbbraun gefärbt erscheinen, abbröckeln und in das Wasser des Sees fallen. Von diesen Umwandlungsprodukten seien zuerst die graugefärbten, oberflächlich mit einer dünnen rötlichen Rinde überzogenen, innen mit Löchern durchsetzten Ausbildungsformen (Probe 2 und 3) angeführt, in deren angewitterten Hohlräumen oftmals gelb- und rotbraun aussehende Eisenausscheidungen vorhanden sind. Ist ihre Zersetzung noch weiter fortgeschritten, so erweisen sie sich bei im allgemeinen sonst gleicher oder ähnlicher Beschaffenheit wie jene nur noch als weit mürber und zerbrechlicher, wobei zugleich der rötlich gefärbte Überzug deutlicher zugenommen hat (Probe 4). Diese Zermürbung des Gesteins kann bis zu einem Gebilde führen, das in seinem ursprünglichen Zustand von völlig weicher Konsistenz ist, jedoch nach Austritt der aufgenommenen Feuchtigkeit durch Wiederverfestigung gleichfalls zu einer grau bis rötlich gefärbten sehr leicht zerbrechlichen Masse wird (Probe 5). Solche Umwandlungsprodukte führen wohl, wie solches aus der Literatur zu entnehmen ist, die Bezeichnung Basalttonwacken. Schließlich findet man bisweilen auch in Nestern des Basalts eine ganz hellgrau gefärbte, dicht und homogen ausgebildete Zersetzungsmasse (Probe 6), die im geglühten Zustande ein jaspis- und chaledon-ähnliches Aussehen zeigt und eine weiß gefärbte Masse von muscheligen Bruch darstellt, die mit unzähligen Roteisensteinteilchen durchzogen ist. Aber auch stark rot gefärbte, tonige Umwandlungsprodukte mehr oder weniger bauxitischer Art, wie sie in den Proben 9, 13, 14 und 16 vorliegen, trifft man in unmittelbarer Umgebung des Basaltes innerhalb der tertiären Ablagerungen an. Sie sind z. T. mit mehr oder weniger Sand verunreinigt und stellen teilweise unmittelbare Umwandlungsprodukte des Basaltes der Tertiärzeit vor, z. T. erweisen sie sich auch

wohl als tonige Gebilde der tertiären Ablagerungen selbst. Alle diese Gesteinsbildungen verdanken ihre Ausbildung vorzeitlichen Geschehnissen und unterscheiden sich daher von den Umwandlungsprodukten des Basaltes zur heutigen Zeit¹⁾, da die klimatischen und sonstigen Verhältnisse der Tertiärzeit wesentlich andere waren. Von rezenten Verwitterungsbildungen dieser Art wurden eine im Innern schwarzbraun gefärbte Steinmasse (Nr. 10), die oberflächlich mit einer ziemlich starken, rostgelbten Rinde überzogen war und innen gleichfalls die soeben erwähnten durch Auswitterung entstandenen Löcher oder Hohlformen aufwies, gesammelt und analysiert, des weiteren ein grobkörniges, in seiner Zersetzung noch etwas weiter fortgeschrittenes gelbbraun gefärbtes Produkt (Nr. 17) herangezogen und schließlich der zu einem grobkörnigen Grus von schwärzlich-grauer Farbe mit einem Stich ins gelbliche zerfallene Basalt (Probe 11) sowie die mit einem dunkelschwarz aussehenden ähnlichen Gebilde ausgefüllten Spaltenausfüllungsmassen des Basaltes (Probe 14) untersucht.

Die diesbezüglichen Analysenergebnisse seien wie folgt zusammengestellt:

Fossile Basaltverwitterung:

	1	2	3	4	5	6
	%	%	%	%	%	%
SiO ₂	53,60	50,31	51,07	51,52	47,55	44,38
TiO ₂	1,99	2,89	2,58	3,16	2,97	0,90
Al ₂ O ₃	17,03	18,82	18,29	22,13	22,28	33,68
Fe ₂ O ₃	10,37	8,83	7,85	6,88	10,76	2,72
CaO	7,63	3,44	3,78	2,67	1,82	1,81
MgO	6,47	2,02	2,81	1,30	1,05	1,19
K ₂ O	0,49	1,74	0,75	0,26	1,34	0,13
Na ₂ O	1,09	1,20	1,13	0,94	1,20	0,57
P ₂ O ₅	0,13	0,39	0,68	0,87	0,79	0,49
SO ₃	0,16	0,29	0,24	0,24	Sp.	st. Sp.
Hydr. H ₂ O. . . .	0,69	4,17	4,53	4,53	6,83	7,87
Feuchtigkeit . . .	0,70	6,35	6,39	5,58	4,42	6,64
Summe	100,35	100,45	100,10	100,08	100,11	100,36

Tertiäre rote Tone bzw. Bauxite (z. T. von den sie verunreinigenden sandigen Bestandteilen befreit).

	9	15	16	13
	%	%	%	%
SiO ₂	62,20	39,72	45,66	51,31
TiO ₂	1,09	0,39	0,67	0,71

(Fortsetzung nächste Seite)

¹⁾ Vgl. E. Blanck, Chemie der Erde, I. c. S. 552.

(Fortsetzung von vorhergehender Seite)

	9	15	16	13
	o/o	o/o	o/o	o/o
Al ₂ O ₃	17,96	23,48	22,67	31,12
Fe ₂ O ₃	8,16	22,13	13,14	3,93
CaO	0,56	0,65	0,82	0,70
MgO	1,00	0,57	1,34	0,53
K ₂ O	2,43	0,77	3,90	0,95
Na ₂ O	0,24	0,82	0,84	0,74
P ₂ O ₅	0,32	0,55	1,81	0,38
SO ₃	0,14	Sp.	st. Sp.	st. Sp.
Hydr. H ₂ O	5,11	8,70	6,66	8,31
Feuchtigkeit	1,07	2,38	2,72	1,34
Summe	100,28	100,16	100,23	100,02

Rezente Basaltverwitterung:

	1	17	10	11	14
	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o
SiO ₂	53,60	47,77	48,90	50,90	53,19
TiO ₂	1,99	1,73	1,67	0,76	0,39
Al ₂ O ₃	17,03	13,92	11,16	15,95	9,04
Fe ₂ O ₃	10,37	10,61	12,16	11,19	9,32
CaO	7,63	8,76	7,66	6,59	2,57
MgO	6,47	7,82	7,76	8,55	1,26
K ₂ O	0,49	0,24	0,85	0,17	0,18
Na ₂ O	1,09	0,96	0,86	0,30	0,36
P ₂ O ₅	0,13	0,90	1,19	0,91	0,62
SO ₃	0,16	0,18	0,15	0,02	0,21
Hydr. H ₂ O	0,69	4,07	3,83	3,96	7,84
Feuchtigkeit	0,70	3,13	3,89	0,70 ¹⁾	15,04
Summe	100,35	100,09	100,08	100,00	100,00

Bei den nun folgenden Sandsteinbildungen aus der Umgebung des Sees handelt es sich erstens um einen rosa gefärbten, ziemlich feinkörnigen Buntsandstein von der Westwand (Probe 18), sodann zweitens um einen gleichartigen Sandstein, der aber z. T. stark gelbbraun angewittert erscheint (Probe 19), sowie drittens um einen roten Sand (Probe 7), der aus dem Buntsandstein durch Verwitterung hervorgegangen ist. Schließlich liegt noch ein gleichfalls rot gefärbtes Sandsteinverwitterungsprodukt, das mit tonigen Beimengungen aus den Tonschichten des Buntsandsteins vermischt ist (Probe 8), vor. Probe 12 ist ein weiß gefärbter, tertiärer Sand, wie er sich an der Südwestwand vorfindet.

¹⁾ 0,70 = organische Substanz.

Sandstein und sandige Bildungen:

	18	19	7	8	12
	%	%	%	%	%
SiO ₂	95,13	82,16	80,82	74,12	89,36
TiO ₂	Sp.	0,24	0,34	0,35	0,18
Al ₂ O ₃	1,86	6,12	7,73	11,29	5,87
Fe ₂ O ₃	0,69	5,79	5,19	6,10	1,48
Mn ₂ O ₄	—	Sp.	Sp.	Sp.	—
CaO	0,12	0,21	0,43	0,49	0,30
MgO	0,63	0,36	0,39	0,56	0,16
K ₂ O	Sp.	0,66	0,26	0,31	Sp.
Na ₂ O	0,83	0,11	0,24	0,20	0,06
P ₂ O ₅	—	0,15	0,68	0,56	0,16
SO ₃	—	0,11	Sp.	st. Sp.	Sp.
Hydr. H ₂ O . . .	0,74	3,02	3,68	4,80	2,45
Feuchtigkeit . .	0,12	1,37	0,40	1,56	0,12
Summe	100,12	100,30	100,18	100,34	100,14

Wollte man nun allein unter Zugrundelegung dieser Analysenbefunde des Gesteinsmaterials aus der Umgebung des Sees einen Schluß auf die Abkunft der den See färbenden Bestandteile ziehen, so würde mit allem Vorbehalt nur der Basalt nebst seinen Umwandlungsprodukten sowie die tertiären bauxitartigen Tone stofflich dafür in Frage kommen können, da alle Sandsteinbildungen schon an und für sich einen zu geringen Gehalt an Al₂O₃, Fe₂O₃ und selbst auch an Erdalkalien und K₂O, aber einen zu hohen an SiO₂ aufweisen. Jedoch diese Schlußfolgerung würde als verfrüht anzusehen sein, da durch die mechanische und chemische Aufbereitung dieser Gesteinsmaterialien Produkte von recht abweichender Art ihrer ursprünglichen Zusammensetzung gebildet werden können, wenngleich die stoffliche Beschaffenheit der am Ufer des Sees vorhandenen Detritate, wie nachstehende Befunde dartun, solches auch noch nicht unmittelbar zum Ausdruck bringen.

Sandsteinabschlammungsdetritate am Ufer des Sees. (Probe 20.)

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₄	CaO	MgO
93,93 %	0,20 %	1,15 %	2,41 %	Sp.	0,33 %	0,17 %
K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Hydr. H ₂ O	Feuchtigkeit	S/S.
0,29 %	0,25 %	0,22 %	Sp.	0,99 %	0,28 %	100,22 %

Aus Basalt und Sandstein bestehende Detritate (unter 2 mm Korngröße). (Probe 21.)

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₄	CaO	MgO
77,20 %	0,41 %	10,02 %	3,63 %	Sp.	0,62 %	0,54 %
K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Hydr. H ₂ O	Feuchtigkeit	S/S.
0,16 %	0,16 %	Sp.	Sp.	3,93 %	3,39 %	100,06 %

Es erwies sich daher als notwendig, eine weitere Zerlegung der für die Abkunft der färbenden Bestandteile des Sees in Frage kommenden Ausgangsmaterialien vorzunehmen, und zwar einmal der sich nach den obigen Befunden am stärksten tonhaltig erweisenden tertiären bauxitischen Bildungen, sodann der am Ufer des Sees sich vorfindenden rotgefärbten Detritate, zumal diese letzteren, wenn sie mit Wasser durchfeuchtet sind, wie solches in der unmittelbaren Nähe des Sees zumeist der Fall ist, eine Aufschlammung ergeben, die der Trübung des Sees fast völlig gleicht. Naturgemäß stellen diese Detritate eine Mischung der an der Südseite des Sees anstehenden Haldenmaterialien dar, d. h. also Buntsandstein- und Tertiärablagerungsresiduen. Betritt man bei geeignet hohem Wasserstande des Sees diese bis unmittelbar an den Seespiegel heranreichenden Detritusanschwemmungsmassen, so preßt der Druck des Fußes eine rotgefärbte Suspension aus dem Material heraus, die in ihrer Ähnlichkeit mit den den See rotfärbenden und trübenden Anteilen nichts zu wünschen übrig läßt. Eine gleichartige Zerlegung mechanischer Art, wie sie bei diesem Material und den bauxitischen Tertiärverwitterungsprodukten durchgeführt wurde, wurde von den rein basaltischen Detritusmassen nicht hergestellt, allein schon aus dem Grunde, weil die dunkelschwarzbraune z. T. auch wohl gelbbraune Färbung dieser Rückstandsmassen auf keinen unmittelbaren Zusammenhang dieser mit den aufgeschlammten roten Substanzanteilen des Sees schließen läßt. Andererseits geschah dieses aber auch deswegen, weil diese Basaltdetritate im großen und ganzen eine recht grobkrümelige Beschaffenheit zeigen, so daß gleichfalls von ihnen eine nur untergeordnete Beteiligung an der Zusammensetzung der sehr feinen, kolloidfeinen, Bestandteile des Sees zu erwarten ist, es sei denn, daß sie unter besonderen Verhältnissen, von welchen noch die Rede sein wird, dennoch als Spender der im See enthaltenen färbenden Anteile in Frage kommen. Jedoch erweist sich dann der See nicht mehr als rot, sondern ganz normal als braun bis gelbbraun gefärbt.

Zu obigem Zwecke wurden die betreffenden Materialien zunächst der Schlämmanalyse unterworfen, und zwar bedienten wir uns der Atterbergschen Methode. Von der Probe 9, die ein stark sandiges, bauxitisches Produkt darstellt, wurde zwecks mechanischer Zerlegung von der ursprünglichen Substanz ausgegangen, ebenso von der Probe 13, die eine noch sandigere Beschaffenheit zeigt. Beide Proben sind am Fußwege südlich des Sees zum Forsthouse entnommen. Bei den Proben 15 und 16 wurde infolge ihrer viel tonigeren Beschaffenheit, die sie als reineres bauxitisches oder toniges Material kennzeichnet und die sandigen Bestandteile durchaus als Verunreinigungen ansehen läßt, in der Weise verfahren, daß der Sandanteil vorher zur Abtrennung

gelangte und somit nur der Anteil unter 0,02 mm Korngröße zur mechanischen Analyse herangezogen wurde. Dieser letztere Anteil betrug, berechnet auf die Gesamtsubstanz, im ersten Falle 63 %, im zweiten sogar 81 %. Der Fundort letzterer Proben liegt am obersten Rande des südlichen Anteils des Steinbruchs, und werden die dort auftretenden tiefrot gefärbten Tone unter einer Rohhumusdecke und tertiären, mit Basaltblöcken durchsetzten Ablagerungsmaterialien gefunden. Sie bilden somit die Decke der sedimentären Bildungen, die am südlichen Teil des Steinbruchs in den Basaltkessel des Sees eindringen und deren Massen bzw. Abschlämmsprodukte von dieser Seite dem See zugeführt werden. Jedoch wurde nicht nur die übliche Atterbergsche Methode benutzt, sondern ihr Anteil an Rohton noch einer weiteren Zerlegung unterworfen, um eine noch weitere Trennung der allerfeinsten Teile herbeizuführen, da ja nur solche mit den den See färbenden Teilchen in Vergleich gestellt werden konnten. Es geschah dieses in der Weise, daß das Produkt der Rohtonfraktionen nicht gemeinsam, sondern in einzelnen Teilfraktionen, wie angegeben, gesammelt wurde.

Mechanische Analyse (nach Atterberg) der bauxitischen Tertiärtone.

mm	9	13		15	16
	%	%		%	%
Sand . . . 2,0 —0,2	4,84	41,39			
Feinsand . 0,2 —0,06	7,35	23,06			
Mehlsand . 0,06 —0,02	30,69	17,18			
grob. Schluff 0,02 —0,006	20,51	0,17		26,10	10,19
fein. Schluff 0,006—0,002	10,28	5,41		20,17	4,18
Rohton unter 0,002	25,76	11,66		53,23	85,01
der Rohton setzt sich zusammen:					
8 × 16 Std.-Fraktion . .	3,60	1,23	4. + 5. St. Frakt.	15,40	11,80
4 × 16 „ „ . .	6,48	2,36	2. + 3. „ „	14,62	25,49
2 × 16 „ „ . .	8,33	3,66	1. St. Frakt.	23,21	47,72
1 × 16 „ „ . .	7,35	4,51			
Summe	99,43	108,87		99,50	99,38

Aus diesen Befunden läßt sich entnehmen, daß insbesondere Probe 16 als Spender feinsten Aufbereitungsprodukte in Frage kommt, wenn auch alle übrigen Proben sich als solche gleichfalls beteiligen werden. Demgegenüber zeigt eine gleichartig durchgeführte mechanische Analyse des aus dem anstehenden Buntsandstein hervorgegangenen Sandes (Probe 7) eine wesentlich andere Anteilnahme der einzelnen Bestandteile an seinem Aufbau. Von einer nennenswerten Beteiligung feinsten Rohtonteilchen kann hier, wie nachstehender

Befund dartut, nicht gesprochen werden, so daß schon allein der Menge nach der hierdurch anfallende Rohtongehalt kaum für die feinen Teilchen des Sees von wesentlicher Bedeutung ist.

Schlämmanalyse nach Atterberg der roten Sande. (Probe 7.)

Sand . . .	2,0	—0,2	mm	}	84,17	%
Feinsand .	0,2	—0,06	mm			
Mehlsand .	0,06	—0,02	mm			
grob. Schluff	0,02	—0,006	mm		1,76	%
fein. Schluff	0,006	—0,002	mm		4,72	%
Rohton		unter 0,002	mm		9,35	%
					100,00	%

der Rohton setzt sich zusammen

8 × 16 Std.-Fraktion	0,98	%
4 × 16 " "	1,47	%
2 × 16 " "	2,32	%
1 × 16 " "	4,58	%

Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Korngrößen bzw. Fraktionen stellte sich wie nachstehend (s. S. 388) wiedergegeben, wobei zu bemerken ist, daß des Vergleiches wegen stets die Analyse des Ausgangsproduktes nochmals vorangestellt worden ist.

Aus diesen Befunden läßt sich ungezwungen entnehmen, daß mit der Zunahme des Feinheitsgrades die Kieselsäure abnimmt, und zwar anfangs erheblich schneller als in den letzten Stadien der Aufbereitung. Dagegen wächst der Gehalt an Tonerde und der des Eisens bis zum letzten Feinheitsgrade. Auch der Kalk- und Magnesiagehalt nehmen bis zur ersten Rohtonfraktion zu, um dann beim Kalk etwas zu fallen, bei der Magnesia nahezu gleichzubleiben. Die Alkalien wachsen gleichfalls mit der Stärke des Zerteilungsgrades, jedoch tritt dieses beim Kali deutlicher als beim Natron in Erscheinung. Im letzten Zerteilungsprodukt erreicht der Alkaligehalt denjenigen des Ausgangsmaterials. Die Menge der vorhandenen Phosphorsäure konzentriert sich im feinen Schluff und im Rohton, während sie in den gröberen Anteilen nur in Spuren zugegen ist. Die im Ursprungsprodukt vorhandene geringfügige Schwefelsäuremenge kommt in den einzelnen Teilchengrößen vom Sand bis zum Rohton kaum zum Ausdruck, was aber sehr wohl mit dem immerhin noch verhältnismäßig hohen Löslichkeitsgrad der vermutlich als Gips vorhandenen Schwefelsäure in Verbindung steht, insofern die geringe Menge an Gips bei der wiederholten Behandlung mit Wasser in Lösung geht. Schließlich steigt auch der Hydratwassergehalt von der Sand- bis zur ersten Rohtonfraktion, um dann etwas zu sinken, was im ersteren Falle selbstverständlicherweise mit der Zu-

Probe 9. Bauxitisch-sandiges Produkt.

	Ausgangs- material	Grobsand 2,0—0,2 mm	Feinsand 0,2—0,06 mm	Mehlsand 0,06—0,02 mm	grob. Schluff 0,02—0,006 mm
	%	%	%	%	%
SiO ₂ . . .	62,20	94,60	79,79	69,65	60,98
TiO ₂ . . .	1,09	0,22	0,83	1,16	1,12
Al ₂ O ₃ . . .	17,96	0,76	9,78	16,89	22,16
Fe ₂ O ₃ . . .	8,16	3,20	3,84	5,41	7,15
Mn ₃ O ₄ . . .	Sp.	—	—	—	Sp.
CaO . . .	0,56	0,32	0,23	0,30	0,34
MgO . . .	1,00	0,19	0,26	0,37	0,42
K ₂ O . . .	2,43	0,12	0,81	1,23	1,20
Na ₂ O . . .	0,24	Sp.	0,21	0,14	0,22
P ₂ O ₅ . . .	0,32	—	Sp.	Sp.	Sp.
SO ₃ . . .	0,14	—	—	Sp.	Sp.
Hydr. H ₂ O .	5,11	0,38	3,73	4,74	5,82
Feuchtigkeit	1,07	0,16	0,46	0,35	0,55
Summe	100,28	99,95	99,94	100,24	99,96

	fein. Schluff 0,006—0,002 mm	Rohton			
		8 × 16 Std.- Fraktion	4 × 16 Std.- Fraktion	2 × 16 Std.- Fraktion	1 × 16 Std.- Fraktion
	%	%	%	%	%
SiO ₂ . . .	55,79	47,82	44,76	43,16	42,86
TiO ₂ . . .	1,12	1,24	1,01	1,03	1,08
Al ₂ O ₃ . . .	22,17	23,68	25,25	25,50	23,95
Fe ₂ O ₃ . . .	9,63	13,02	15,25	16,13	17,42
Mn ₃ O ₄ . . .	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
CaO . . .	0,62	0,93	0,60	0,75	0,88
MgO . . .	1,08	1,68	1,61	1,62	1,80
K ₂ O . . .	1,33	2,17	2,72	2,62	2,49
Na ₂ O . . .	0,15	0,23	0,23	0,30	0,35
P ₂ O ₅ . . .	0,71	0,50	0,74	0,78	0,57
SO ₃ . . .	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
Hydr. H ₂ O .	7,08	7,80	7,13	7,01	7,06
Feuchtigkeit	0,55	0,86	1,18	1,50	1,54
Summe	100,23	99,93	100,48	100,40	100,00

nahme der tonhaltigen Bestandteile im Zusammenhang steht. Gleiches ergibt sich für den Feuchtigkeitsgehalt, der insbesondere in den feinsten Teilchen gegenüber den gröberen erheblich zugenommen hat. Ein ähnliches Verhalten kommt der Titansäure zu.

Probe 13. Sandig-toniges Produkt am Wege zum Forsthaus.

	Schluff + Ton- gemisch %	Rohton		
		4 × 16 Std.- Fraktion %	2 × 16 Std.- Fraktion %	1 × 16 Std.- Fraktion %
SiO ₂	51,31	44,32	43,50	42,69
TiO ₂	0,71	0,65	0,71	0,72
Al ₂ O ₃	31,12	27,44	26,61	27,85
Fe ₂ O ₃	3,92	10,22	12,30	12,89
Mn ₂ O ₄	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
CaO	0,70	0,65	0,52	0,62
MgO	0,53	1,16	1,25	1,40
K ₂ O	0,95	2,41	2,37	0,65
Na ₂ O	0,74	1,15	0,97	0,92
P ₂ O ₅	0,38	0,85	0,68	0,78
SO ₃	st. Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
Hydr. H ₂ O	8,31	9,62	9,40	9,43
Feuchtigkeit	1,34	1,92	2,19	2,27
Summe	100,02	100,39	100,50	100,22

Wenn auch im vorliegenden Fall nur die allerfeinsten Teilchen zur Analyse gelangt sind, so lassen sich doch auch hier die gleichen Verhältnisse erkennen, wenngleich auch wohl in den Rohtonfraktionen eine Abnahme der Alkalien mit dem Feinheitsgrade festzustellen ist.

Probe 16. Tertiärer Ton vom Bienenhaus.

	Schluff- + Ton- gemisch über 0,02 mm %	grober Schluff 0,02—0,006 %	Rohton		
			4. + 5. Fraktion %	2. + 3. Fraktion %	1. Fraktion %
SiO ₂	45,66	53,15	47,28	46,41	45,46
TiO ₂	0,67	0,80	0,71	0,93	1,04
Al ₂ O ₃	22,67	21,30	24,32	25,40	24,50
Fe ₂ O ₃	13,14	9,85	11,78	11,54	14,03
Mn ₂ O ₄	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
CaO	0,82	1,55	1,21	0,38	0,47
MgO	1,34	1,24	1,44	1,14	1,31
K ₂ O	3,90	1,70	2,56	2,40	2,59
Na ₂ O	0,84	1,15	nicht best.	0,69	0,29
P ₂ O ₅	1,81	0,85		1,53	1,50
SO ₃	st. Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
Hydr. H ₂ O	6,66	7,57	9,03	8,00	7,08
Feuchtigkeit	2,72	0,97	1,03	1,36	1,90
Summe	100,23	100,13	100,00	99,78	100,13

Als Ausgangsmaterial der Analyse ist hier wie in der vorausgehenden Probe das Schluff- und Tongemisch gewählt, aber nicht nur die Rohtonfraktionen, sondern auch der Schluff sind einer Untersuchung unterzogen worden. Wie nicht anders zu erwarten ist, besitzt die Schlufffraktion einen höheren Gehalt an SiO_2 und TiO_2 als das Schluff-Rohton-Gemisch, jedoch erweisen sich der Gehalt an Al_2O_3 und Fe_2O_3 als geringer. Die Kieselsäure nimmt wiederum im Rohtonanteil mit dem Feinheitsgrade ab, während TiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 im allgemeinen wachsen. Abweichend verhalten sich aber der Kalk und auch bis zu einem gewissen Grade die Magnesia, indem ersterer deutlich, letztere der Tendenz nach mit der Größe des Verteilungsgrades abnehmen, auch ein Absinken des Hydratwassergehaltes ist festzustellen, dem aber eine Zunahme des Feuchtigkeitsgehaltes gegenüber steht, während der Gesamtalkaligehalt nahezu gleich bleibt und die Phosphorsäure eine Zunahme erkennen läßt.

Probe 15. Fuchsig rote Nester vom Steilhang.

	Schluff + Ton- gemisch	grober Schluff	feiner Schluff	Rohton		
				4. + 5. Fraktion	2. + 3. Fraktion	1. Fraktion
	%	%	%	%	%	%
SiO_2	39,72	42,46	47,85	35,54	33,54	27,26
TiO_2	0,39	0,42	0,71	0,51	0,61	0,73
Al_2O_3	23,48	27,95	24,30	23,20	21,48	23,84
Fe_2O_3	22,13	16,25	16,24	25,63	29,33	31,06
Mn_3O_4	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
CaO	0,65	0,70	0,71	0,74	0,93	0,70
MgO	0,57	0,46	0,38	0,69	0,46	0,42
K_2O	0,77	1,02	0,48	} 2,24 ¹⁾	} 1,60 ¹⁾	1,25
Na_2O	0,82	0,43	0,31			0,69
P_2O_5	0,55	0,51	0,54	0,51	1,35	1,32
SO_3	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
Hydr. H_2O .	8,70	9,21	8,56	10,08	10,38	11,84
Feuchtigkeit	2,38	0,77	0,06	0,86	0,32	0,96
Summe	100,16	100,18	100,14	100,00	100,00	100,07

Eine Abnahme der Kieselsäure mit der Stärke des Zerteilungsgrades gelangt auch hier deutlich zur Erscheinung, wenn auch der feine Schluff hierin eine Ausnahme macht. Das Eisen wächst unstreitig, und zwar z. T. erheblich, an, während bei der Tonerde mehr das Gegenteil zum Ausdruck kommt. Allerdings wäre gegenüber dem Tonerdegehalt des feinen Schluffes ein niedrigerer im groben Schluff zu erwarten

¹⁾ Aus der Differenz berechnet.

gewesen. Dem Gehalt an CaO kommt wohl die Tendenz einer Zunahme zu, während die Verhältnisse bezüglich MgO und der Alkalien recht uneinheitlich liegen. Die Gehaltszahlen für P_2O_5 lassen aber wieder deutlich auf eine Zunahme schließen, auch solches gilt für den Hydratwassergehalt.

Wenn somit auch in einigen Einzelheiten nicht in allen Fällen der von uns untersuchten tonigen, bauxitischen Proben volle Übereinstimmung besteht, so darf doch im wesentlichen aus den Untersuchungsbefunden auf eine Abnahme des Kieselsäuregehaltes und demgegenüber eine Zunahme aller übrigen Bestandteile geschlossen werden, wie sich solches insbesondere klar und deutlich aus den Untersuchungsergebnissen der Probe 9 ergeben hat.

Aber auch die sandige Bildung als Repräsentant der Buntsandsteinbildungen wurde in ihren feinsten Anteilen, da diese nur für unsere Frage in Betracht kommen, gleichfalls, und zwar mit nachstehendem Erfolg analysiert.

Rote, sandige Bildung (Probe 7).

	Ursprungsmaterial	Rohton	
		2—4 × 16 Std.-Fraktion	1 × 16 Std.-Fraktion
	%	%	%
SiO ₂	80,82	42,47	42,87
TiO ₂	0,34	0,27	0,26
Al ₂ O ₃	7,73	34,61	35,08
Fe ₂ O ₃	5,19	4,84	5,62
Mn ₂ O ₄	Sp.	Sp.	Sp.
CaO	0,43	0,87	0,82
MgO	0,39	0,71	0,74
K ₂ O	0,26	0,46	0,37
Na ₂ O	0,24	0,21	0,26
P ₂ O ₅	0,68	0,51	0,34
SO ₃	Sp.	Sp.	Sp.
Hydr. H ₂ O	3,68	14,37	12,78
Feuchtigkeit	0,40	0,90	1,20
Summe	100,18	100,22	100,34

Gegenüber dem Ausgangsmaterial ist auch hier eine Abnahme an SiO₂ und eine Zunahme an allen übrigen Bestandteilen mit Ausnahme des Eisens und Natrons erfolgt, und zwar z. T., für Kieselsäure und Tonerde in einem weit erheblicherem Ausmaße als es bei den bauxitischen Materialien der Fall war.

Ein Vergleich der Zusammensetzung der feinsten Fraktionen, d. h. des Rohtons in seinen verschiedenen Abstufungen, der bauxitischen

und sandigen Bildungen lehrt, daß zwar kein wesentlicher Unterschied im SiO_2 -Gehalt derselben besteht, sofern man Probe 15 außer acht läßt, wohl aber ein solcher in der Anteilnahme von Al_2O_3 , Fe_2O_3 und MgO vorhanden ist, insofern als sich das dem Buntsandstein entstammende sandige Material durch einen erheblich höheren Gehalt an Al_2O_3 , aber einen weit geringeren an Fe_2O_3 sowie MgO und den Alkalien auszeichnet. Der Gehalt an CaO bewegt sich bei beiden Materialien in etwa den gleichen Grenzen. Diese Verschiedenheit im Aufbau der feinsten Teilchen ist von so durchaus markanter Beschaffenheit, daß sie in der Lage ist, ein zutreffendes Urteil über die Herkunft des Materials abzugeben.

Doch auch die rot gefärbten sandigen Detritusmassen am südlichen Ufer des Sees, die ihrer Herkunft nach wohl als die Abschlammungsmassen der Aufbereitungsprodukte der anstehenden Buntsandstein- und Tertiärablagerungen sowie des aus gleichen Materialien gebildeten Haldenmaterials, dem nur verhältnismäßig wenig Basaltmaterial beigemischt ist, zu gelten haben, wurden in gleicher Weise einer mechanischen Trennung unterzogen und die verschiedenen Teilchengrößen ebenfalls analysiert. Das Ergebnis dieser Untersuchungen bringen nachstehende Befunde zur Wiedergabe. Diese lassen ohne weiteres erkennen, daß ihr Material dennoch zur Hauptsache aus Buntsandsteinbildungen hervorgegangen ist, wie dieses schon allein die Analyse des Ausgangsmaterials mit aller Deutlichkeit zum Ausdruck bringt.

Mechanische Analyse der roten Detritate am Ufer des Sees (Probe 20).

(Als Ausgangssubstanz wurden 50 l der Aufschlammungsmasse benutzt, die in ihrer Gesamtheit 90,49 g feste Bestandteile enthielt. Diese setzten sich wie folgt zusammen:)

	mm	g	%
Sand u. grober Schluff	2,0 — 0,006	44,0950	48,72
Feiner Schluff	0,006 — 0,002	17,2184	19,09
Rohton	unter 0,002		32,19
Der Rohton setzte sich dann weiter zusammen aus:			
bis zur Klarheit der Lösung abgeheberte Teilchen		0,8694	0,96
6 × 16 Std.-Fraktion .		2,6901	2,97
4 u. 5 × 16 Std.-Frakt.		3,5718	3,94
3 × 16 Std.-Fraktion .		1,6548	1,83
2 × 16 Std.-Fraktion .		3,4464	3,80
1 × 16 Std.-Fraktion .		16,9436	18,70
Summe		90,4895	100,00

Desgleichen chemische Analyse.

	Ausgangs- produkt %	Sand u. grob. Schluff %	feiner Schluff %	Rohton %
SiO ₂	93,93	62,99	52,94	41,92
TiO ₂	0,20			
Al ₂ O ₃	1,15	22,51 ¹⁾	28,99	20,23
Fe ₂ O ₃	2,41	4,37	4,07	17,07
Mn ₃ O ₄	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
CaO	0,33	0,84	0,81	0,62
MgO	0,17	0,97	1,24	2,00
K ₂ O	0,29	0,27	0,49	nicht
Na ₂ O	0,25	0,10	0,12	best.
P ₂ O ₅	0,22			
SO ₃	Sp.			
Hydr. H ₂ O. . . .	0,99	8,10	11,64	18,20
Feuchtigkeit . . .	0,28	—	—	—
Summe	100,22	100,15	100,30	100,04

Rohton.

	über 6 × 16 Std.-Frakt. %	4 u. 5 × 16 Std.-Frakt. %	3 × 16 Std.-Frakt. %	2 × 16 Std.-Frakt. %	1 × 16 Std.-Frakt. %
SiO ₂ . . .	43,76	42,91	42,98	43,12	42,88
Al ₂ O ₃ . . .	29,98	31,56	30,19	28,57	29,24
Fe ₂ O ₃ . . .	8,96	7,27	7,89	11,46	10,45
Mn ₃ O ₄ . . .	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
CaO . . .	0,92	0,89	0,82	1,07	0,99
MgO . . .	1,51	1,16	0,72	0,93	1,93
K ₂ O . . .	nicht	nicht	nicht	nicht	0,49
Na ₂ O . . .	best.	best.	best.	best.	0,14
Hydr. H ₂ O. .	14,36	15,74	17,08	14,98	13,93
Summe	99,49	99,53	99,68	100,11	100,05

Während auch hier wieder der SiO₂-Gehalt der feinsten Anteile bei etwa 43% liegt, nähert sich der Gehalt an Al₂O₃ dem der sandigen Bildungen, oder jedenfalls liegt er doch zwischen den Gehaltszahlen der Feinanteile der bauxitischen und sandigen Produkte. Das Eisenoxyd nimmt gleichfalls eine Mittelstellung ein, jedoch überwiegt es bei weitem gegenüber dem sandigen Produkt, gleiches gilt in bezug auf die Magnesia, während der Gehalt an CaO in beiden Produkten keine große Abweichung zeigt. Demnach weisen diese

¹⁾ In diesen und den folgenden Zahlenwerten für Al₂O₃ ist auch der Gehalt an TiO₂ und P₂O₅ enthalten.

Befunde recht deutlich darauf hin, daß es sich hier nur um ein Sammelgemisch von Detritaten sandiger und toniger Abkunft handeln kann.

Was die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen anbetrifft, so nimmt der SiO_2 -Gehalt ausgehend vom Sand bis zum feinsten Schlämmprodukt ab, und zwar auch hier zu Anfang am beträchtlichsten. Die Tonerde und das Eisen wachsen an, wenn auch nicht gleichmäßig bis zum Endstadium der Zerlegung. Die Erdalkalien und Alkalien werden, soweit dieses ersichtlich ist, nur wenig in Mitleidenchaft gezogen. Das Hydratwasser nimmt anfangs zu, um in den letzten Fraktionen wieder etwas abzufallen.

Wenn nunmehr nach Wiedergabe des nicht unbeträchtlichen Untersuchungsmaterials auf die Her- oder Abkunft der den See färbenden Bestandteile eingegangen werden soll, so erscheint es angebracht, aus diesem eine Auswahl in der Weise zu treffen, daß nur diejenigen Befunde herangezogen und gegenübergestellt werden, die wohl am ehesten in der Lage sind, über die in Rede stehenden Fragen Antwort zu geben. Infolgedessen sind zunächst alle den Basalt an sich betreffenden Befunde auszuschließen, da die Rotfärbung des Sees durch die Anwesenheit dieser Bestandteile nicht hervorgebracht werden kann. Ebenso erweist sich die Zusammensetzung der löslichen Anteile des Seewassers hierfür belanglos, da dieselben keine die rote Färbung erzeugende Eisenverbindung enthalten.

Nach der Ermittlung E. Wedekinds handelt es sich in dem färbenden Agens des Sees um ein Eisenaluminiumsilikat oder eine Adsorptionsverbindung von Eisenhydroxyd mit Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd, welchem Produkt nach Umrechnung auf Hydratwasser-führende Substanz nachstehende Zusammensetzung zukommt und welchem Befund der besseren Übersichtlichkeit halber nochmals unsere eigenen Befunde gegenübergestellt werden mögen (s. S. 395):

Demnach handelt es sich in dem von E. Wedekind analysierten Material, wenn man in die bekannte Formel für Ton $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ an Stelle von Al_2O_3 die Summe der Sesquioxyde setzt, um ein tonartiges Produkt, nämlich von der Zusammensetzung 49,84 % SiO_2 , 39,98 % $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ und 10,18 % H_2O gegenüber 47,03 % SiO_2 , 39,23 % Al_2O_3 und 13,74 % H_2O des reinen Tons. Demgegenüber erweisen sich aber die von uns analysierten schwebenden Teilchen des Sees, ganz gleich ob sie rot oder braun gefärbt sind, als Erdalkali- und Alkali-Tonerde-Eisensilikate komplizierterer Zusammensetzung, deren Gehalt an Erd- und Alkalien jedoch recht verschieden ausfallen kann.

Es erscheint daher nicht ganz unmöglich, daß in dem Wedekindschen Produkt das Endstadium der Aufbereitung vorliegt und Wedekind somit ein besonderes Glück bei der Probeentnahme gehabt hat, denn wie die Analysenwerte unserer Produkte zeigen, enthält von diesen

	Nach Wedekind	Nach vorliegenden Untersuchungen			
		1934	1935	1936	
		braun gefärbt	rot gefärbt	braun gefärbt	
	rot- gefärbt	%	%	%	%
SiO ₂	49,84	54,33	44,82		41,82
Al ₂ O ₃	29,23	17,52	28,05		20,40
Fe ₂ O ₃	10,75	10,45	11,05		10,50
Hydr. H ₂ O . .	10,18	3,52	8,97 + 2,01		18,06 einschl.
			Feuchtigkeit		Feuchtigkeit
TiO ₂	—	—	0,52		0,58
CaO	—	1,42	0,93		1,29
MgO	—	10,02	2,16		4,20
Alkalien . .	—	2,74 ¹⁾	1,56		3,15 ¹⁾
Summe	100,00	100,00	100,07		100,00

das rot gefärbte die geringste Menge an CaO, MgO und Alkalien und nähern sich demnach die Gehaltszahlen für SiO₂, Al₂O₃ und Fe₂O₃ in diesem Produkt dem der Wedekindschen Substanz noch am meisten. Es wäre daher denkbar, daß unter dem Einfluß der hydrolytischen Aufbereitung überhaupt nicht mit einer bestimmten Zusammensetzung der färbenden Anteile zu rechnen ist, ganz abgesehen davon, daß man sie je nach der Zeit der Probeentnahme niemals gleichartig aufgebaut finden wird und kann, da es selbstverständlich von den jeweiligen Witterungsverhältnissen abhängt, wie lange die feinsten Teile in Schwebelage gehalten worden sind bzw. welche Stoffzufuhr von außen während dieser Zeit erfolgt ist bzw. wie hoch sich der Elektrolytgehalt des Seewassers eingestellt hat und dergleichen Umstände mehr oder weniger eingetreten sind. Man wird daher unter Berücksichtigung aller dieser und noch sonstiger Verhältnisse zu der Annahme gezwungen, daß eine konstante Zusammensetzung der betreffenden Stoffanteile gar nicht zu erwarten ist, und zwar dies noch um so mehr, als schließlich doch nicht nur ein einziges Gesteinsmaterial als für die Abkunft in Frage kommend vorhanden ist, sondern, wie gezeigt, sehr viele am Aufbau der Umrandung des Sees beteiligt sind, so daß also höchstens auf die bevorzugte Anteilnahme eines dieser betreffenden Materialien geschlossen werden könnte. Ersteres lehren unmittelbar die vorliegenden Analysenbefunde, letzteres zu erbringen oder doch wenigstens zu erhärten, werden die weiteren Erörterungen in der Lage sein.

¹⁾ Aus der Differenz berechnet.

Stellen wir nämlich die Befunde der chemischen Zusammensetzung der roten, färbenden Bestandteile den gleichartigen Befunden der Zusammensetzung der allerfeinsten Anteile in den Schlammprodukten aller für die Herkunft in Frage kommenden Materialien vergleichsweise gegenüber, so sind wir imstande, schon wenigstens einige dieser Produkte als hierfür nicht in Betracht kommend auszuschließen. Zu diesem Zwecke seien die Analysen der feinsten Anteile zusammenfassend aufgeführt, wobei aber nur die in der Hauptsache für uns in Frage kommenden Bestandteile Berücksichtigung gefunden haben.

	Probe 9	13	16	15	7	20
	sandig- bauxit. Produkt	sandig- tonig- bauxit. Produkt	tertiärer Ton	fuchsig- rote Nester	Bunt- sandst.- Produkt	rote Detritate am Ufer des Sees
	%	%	%	%	%	%
SiO ₂	42,86	42,69	45,46	27,26	42,87	42,88
Al ₂ O ₃	23,95	27,85	24,50	23,84	35,08	29,24
Fe ₂ O ₃	17,42	12,89	14,03	31,06	5,62	10,45
CaO	0,88	0,62	0,47	0,70	0,82	0,99
MgO	1,80	1,40	1,31	0,42	0,74	1,93
K ₂ O	2,49	0,65	2,59	1,25	0,37	0,49
Na ₂ O	0,35	0,92	0,29	0,69	0,26	0,14
Hydr. H ₂ O . .	7,06	9,43	7,08	11,84	12,78	13,93

Der Vergleich obiger Zahlenwerte lehrt, daß als Spender der rot gefärbten Teilchen des Sees die dem Buntsandstein entstammenden feinsten Teile nicht angesehen werden können, denn wenn solches auch noch in Hinsicht auf den Gehalt an SiO₂ möglich wäre, so schließt der weit höhere Gehalt an Al₂O₃ und der allzu niedrige Gehalt an Fe₂O₃ sowie auch solcher an Erd- und Alkalien dieses aus. Desgleichen erweist sich auch der feinste Anteil des rein tonigen tertiären Materials (Probe 15) hierfür ungeeignet, denn wenn hier auch nicht der Gehalt an Kieselsäure widerspricht, so ist doch die Menge an Al₂O₃ wieder zu gering, der Gehalt an Fe₂O₃ zu hoch, und schließlich sind die Erd- und Alkalien abermals in zu geringen Mengen vorhanden. Auch die Proben 9 und 16 lassen manches in ihrer Übereinstimmung mit den roten Seeanteilen zu wünschen übrig, so daß es nur die beiden Proben 13 und 20, d. h. die eine sandige bauxitische Bildung und die Detritate am Ufer des Sees sind, die in ihrer Zusammensetzung den gewünschten Ansprüchen nahekommen. Dabei ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß die Probe 20 ein Sammelprodukt sämtlicher Detritatmaterialien darstellt.

Besonders beachtenswert erweisen sich nun aber auch die im Filtrat des Seewassers enthaltenen Bestandteile (vgl. S. 380). Da sie nach E. Wedekind nur aus NaCl und Na_2SO_4 bestehen sollen, so stehen uns nur unsere eigenen Untersuchungsergebnisse zur näheren Betrachtung zur Verfügung. Diese zeigen uns, daß zunächst einmal von einer gleichartigen Beteiligung der in ihnen vorhandenen einzelnen Bestandteile nicht gesprochen werden kann, ebenso wie die Gesamtmenge derselben recht großen Schwankungen unterworfen ist. In der Probe von 1935, als sich der See rot gefärbt zeigte, dominieren Na_2O und organische Substanz, auch ist ein beträchtlich hoher Gehalt an SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O wie auch an CaO und SO_3 festzustellen, während MgO am geringsten vertreten ist. Sowohl im Einzelnen als auch in ihrer Gesamtheit überwiegt ihre Menge die der im Jahre 1934 und 1936 genommenen Proben zur Zeit, als der See braun gefärbt war. In der Probe 1934 stehen der Anteilnahme nach CaO und SO_3 an erster Stelle erst dann folgt SiO_2 und K_2O , während Na_2O und insbesondere Al_2O_3 und MgO ganz zurücktreten. Probe 1936 führt demgegenüber SiO_2 , organische Substanz und CaO bei weitem am meisten, wozu auch SO_3 noch in erheblicher Anteilnahme hinzutritt, und nun erst folgen der Reihe nach Al_2O_3 , Na_2O , MgO und zuletzt K_2O . Eine Bestimmung des Karbonatgehaltes ist in sämtlichen Proben nicht durchgeführt worden, so daß in bezug hierauf keine Befunde zur Verfügung stehen, wenngleich mit der Gegenwart desselben wohl zu rechnen ist. Der Gehalt an Cl wurde nur im Filtrat des Seewassers von 1936 ermittelt. Er stellte sich auf 0,277 g in 100 l Wasser, was einer Menge von 0,457 g NaCl entsprechen würde und sich nicht als unbeträchtlich erweist. Bei dem geringen Gehalt an Cl der den See umgebenden Gesteine, erscheint es nicht unmöglich, der schon erwähnten unterirdischen Quelle den Gehalt daran zuzuschreiben.

Abgesehen vom Gehalt an organischer Substanz und von sonstigen Ungleichmäßigkeiten in der Mengenverteilung handelt es sich also nach den vorliegenden Ermittlungen im Falle der Rotfärbung des Sees zur Hauptsache um eine Alkali-Aluminiumsilikatlösung, während im Falle der Braunfärbung eine vornehmlich aus Calciumsulfat und -silikat bestehende Lösung als vorhanden angenommen werden kann, wenn nicht in beiden Fällen Hydrosolgemische mit Salzen, jedoch verschiedener Art, vorliegen. Da jedoch in allen drei untersuchten Seewasserproben der Gehalt an CaO und SO_3 nicht erheblich voneinander abweicht, höchstens in Probe 1935 etwas höher ausgefallen ist, so wird man mit einer gewissen Anteilnahme von Gips allerseits zu rechnen haben. Bezüglich der Anteilnahme von MgO sei noch erwähnt, daß sie trotz allgemeinen Zurücktretens in Probe 1935 am höchsten ist, was sich andererseits in Hinweis auf die Zusammensetzung der den See rot

und braun färbenden festen Bestandteile als nicht unbeachtenswert erweist, insofern nämlich gerade umgekehrt erstere arm an MgO und CaO , letztere aber reich daran sind. Eine ähnliche Beziehung läßt sich auch hinsichtlich der Alkalianteilnahme erkennen, denn während die Alkalien in der roten Seetrübung nur in geringer Menge zugegen sind, häufen sie sich im Filtrat, d. h. dem Wasser des Sees an, aber umgekehrt, wird die braune Färbung des Sees durch höheren Alkaligehalt, ihr Filtrat durch geringe Gegenwart der Alkalien gekennzeichnet. Somit ergeben sich eine Anzahl von Beziehungen, die wohl namentlich von kolloidchemischen Gesichtspunkten Beachtung verdienen dürften, jedoch nicht Gegenstand unserer Erörterungen sein können. Dennoch leiten wir aus allen diesen Beobachtungen für uns als wertvoll ab, daß die rote Farbe des Sees den rotgefärbten tonigen Materialien, die braune Farbe dagegen den reinen Basaltmaterialien zuzuschreiben ist, denn diese letzteren zeichnen sich durch einen wesentlich höheren Gehalt an MgO und CaO aus, was auch in ihren Detritaten und Aufbereitungsprodukten zum Ausdruck kommt, wie es z. B. durch die Befunde auf S. 384 im Hinblick auf die stoffliche Veränderung eines Sandsteinabschlammungsproduktes durch die Vermischung mit Basaltdetritaten gleichfalls vor Augen geführt wird.

Wie nun die Beobachtung in der Natur zeigt, tritt die Braunfärbung des Sees eigentlich nur dann in Erscheinung, wenn längere Trockenperioden den Wasserspiegel des Sees zum Sinken gebracht haben, so daß dann das Seewasser nicht mehr mit den rot gefärbten Detritaten des südlichen Ufers in Berührung treten kann. Unter solchen Verhältnissen können nämlich nur durch die Verwitterung freigemachte Gesteinsbestandteile und Detritate von den schroffen Felsen des Basaltes unmittelbar in den See fallend gelangen, den sie nun infolge ihrer Färbung braun färben, d. h. aber mit anderen Worten nichts anderes, als daß nunmehr die rote Farbe der aus den roten Detritaten des Sees stammenden Teilchen durch die alleinige Zufuhr von Basaltdetritussuspensionen verdeckt wird. Setzt dann wieder Regenwetter ein, mit welchem eine Aus- und Abschlammung der an der südlichen Seite des Sees gelegenen Sedimentgesteinsdetritate verbunden ist, so stellt sich, wenn auch nicht sofort, so doch nach absehbarer Zeit die rote Färbung des Sees wieder her. Es ist daher auch nicht daran zu zweifeln, daß die rotfärbende Substanz des Sees ein Auschlammungsprodukt jener Bildungen sein wird. Daß sie jedoch nicht in den rot gefärbten Buntsandsteinmaterialien, die dafür zu meist in Anspruch genommen worden sind, zu suchen ist, dürften vorstehende Untersuchungen klargelegt haben, wenn auch damit natürlich nicht gesagt sein soll, daß sich nicht auch Anteile derselben daran beteiligen, wie solches bei einem letzten Aufbereitungsprodukt im Zu-

sammenschwemmungsgebiet einer kesselartigen Vertiefung nicht anders sein kann. Jedoch die tonigen, rot gefärbten, tertiären Bildungen, insbesondere die der bauxitischen Produkte, die ein fossiles Verwitterungsprodukt der Basalte darstellen und zur Tertiärzeit ihre Entstehung gehabt haben, sind als die hauptsächlichsten Spender anzusehen. Dafür spricht nicht nur allein schon ihr an und für sich sehr viel höherer Tongehalt, sondern auch ihre sonstige chemische Zusammensetzung und Beschaffenheit, wie dieses insbesondere die Analysen ihrer Aufschlammungsprodukte dargetan haben.

In diesem Jahre (1937) hat sich nun allerdings eine bisher nicht beobachtete Erscheinung in der Färbung des Sees eingestellt, nämlich die, daß dieser trotz eines sehr hohen Wasserstandes dennoch braun gefärbt ist. Es ist dies m. E. wohl nur so zu erklären, daß entweder die vom Seewasser überspülten roten Detritatmassen am südlichen Seeufer nicht mehr imstande sind, so viele rote Teilchen wie sonst abzugeben, oder daß zur Zeit durch die starken Niederschläge eine heftigere Abtragung der gelbbraun gefärbten Basaltwände denn sonst eingesetzt hat, wodurch ganz beträchtlich große Mengen gelbbraunen Materials in den See gelangen.

Es wäre nunmehr nicht uninteressant, noch auf einige besondere Verhältnisse in Hinsicht auf die Anteilnahme und Wechselwirkung in der Verteilung der schwebend im See enthaltenen und im gelösten Zustande vorhandenen Anteile hinzuweisen, wie sie aus unseren Untersuchungsbefunden hervorzugehen scheinen. Da sie jedoch mehr auf kolloidchemischem Gebiete liegen und damit nicht in den unmittelbaren Bereich unserer Erörterungen fallen, so sei nur noch der Hinweis gestattet, daß es sich vermutlich in den Teilchen des Sees zur Hauptsache um kolloidgelöste Substanzen handelt und somit echte Elektrolyte nur in geringer Menge vorhanden sein dürften. Es erklärt sich hieraus denn auch die Möglichkeit einer Verhinderung bzw. Verlangsamung der Ausfällung der im See schwebend enthaltenen Bestandteile, die doch letzten Endes das eigenartige Phänomen des natürlichen Kolloidsees ausmachen.

Unsere vorstehend mitgeteilten Untersuchungsbefunde sind nun aber auch noch z. T. nach anderer Richtung hin verwertbar, indem sie z. B. einen Beitrag zur Verwitterung des Basaltes abzugeben vermögen und damit in der Lage sind, frühere diesbezügliche Untersuchungen zu ergänzen.

Wie schon hervorgehoben wurde, handelt es sich in unserem Basalt um einen olivinführenden Feldspatbasalt, der in unserem Gebiet unter den vorkommenden Basalten sehr häufig auftritt und den wir, wie gleichfalls schon erwähnt, in seinen Vorkommnissen von der

Grefen- und Bramburg unweit Göttingen einer Untersuchung hinsichtlich seiner Verwitterung unterzogen haben. Eine Gegenüberstellung der Analysenbefunde des frischen Gesteins vom Vorkommen am Hasselbühl und von den eben genannten Fundorten weist nun trotz einer zwar im großen und ganzen vorhandenen gleichartigen Verteilung der einzelnen Stoffanteile doch auf eine nicht zu verkennende Verschiedenheit und Variabilität in der Zusammensetzung dieses Basaltes hin, womit selbstverständlicherweise auch Unterschiede in der Aufbereitung und Verwitterung des Gesteins verbunden sein werden, die nur durch die Untersuchung recht vieler voneinander abweichender Proben erfaßt werden können, so daß schon von diesem Gesichtspunkt aus das neu beigebrachte Material sehr erwünscht sein mußte. Wie sehr die Zusammensetzung der einzelnen olivinführenden Feldspatbasalte voneinander abweicht, zeigen nicht nur die Analysen der von uns untersuchten Proben, sondern auch diejenigen von anderer Seite beigebrachten Befunde, wie einige solcher in nebenstehender Tabelle wiedergegeben sind. Von diesen beziehen sich die Proben 1—6 auf das Vorkommen vom hohen Meißner-Plateau¹⁾, Probe 7 vom Staufenberg²⁾ unfern Münden und Probe 8—11 von der Grefenburg, Bramburg und Hasselbühl³⁾.

Demzufolge zeichnet sich unser Basalt durch einen hohen Gehalt an SiO_2 und Al_2O_3 und einen verhältnismäßig niederen Gehalt an Erdalkalien und besonders geringen Anteil an Alkalien allen anderen gegenüber aus. Es ist hieraus zu schließen, daß insbesondere Feldspate an seinem Aufbau nur untergeordnet beteiligt sind und auch Pyroxen und Olivin etwas schwächer vertreten sind.

Die uns den Verwitterungsverlauf des Feldspatbasaltes vom Hasselbühl zum Ausdruck bringenden Zahlen seien einmal umgerechnet auf Trockensubstanz, ein andermal in Gestalt der Molekularprozentzahlen wiedergegeben, da beide Verrechnungsweisen einen besseren Überblick gestatten. Allerdings sind bei dieser Zusammenstellung nur die tonig-bauxitischen Produkte berücksichtigt worden, welche nicht mit einem sandigen, fremdartigen Material vermischt sind, da die sandigen Mischprodukte das Gesamtbild unzweifelhaft störend beeinflussen würden (s. S. 402).

Wenn nun auch nicht die Proben der gemeinsam zusammengefaßten Serien ihrer Ausbildung und Entwicklung nach als un-

¹⁾ A. F. Moesta, Geologische Schilderung der Gegend zwischen Meißner und dem Hirschberge i. Hess. Diss. Marburg 1867, S. 34.

²⁾ F. Rinne, Über norddeutsche Basalte aus dem Gebiete der Weser und den angrenzenden Gebieten der Werra und Fulda. 'Jahrb. d. Kgl. pr. geol. Landesanst. Berlin f. d. J. 1892 XIII, 1893, S. 3—95.

³⁾ Vgl. Anm. 1, S. 378.

	1	2	3	4	5	6
	%	%	%	%	%	%
SiO ₂	54,39	50,36	49,14	48,22	48,28	46,91
TiO ₂	n. best.	n. best.	n. best.	n. best.	n. best.	n. best.
Al ₂ O ₃	10,09	12,13	13,79	13,11	13,56	14,14
Fe ₂ O ₃	7,07	6,83	7,54	7,26	6,35	7,98
FeO	5,79	6,19	6,52	6,64	6,70	5,69
CaO	8,89	10,32	9,75	10,33	11,44	11,29
MgO	6,49	9,80	8,20	8,50	8,70	8,51
K ₂ O	2,17	2,17	2,07	2,07	2,82	1,62
Na ₂ O	4,16	2,60	4,33	4,40	1,11	3,00
P ₂ O ₅	n. best.	n. best.	n. best.	n. best.	n. best.	n. best.
SO ₃	n. best.	n. best.	n. best.	n. best.	n. best.	n. best.
Hydr. H ₂ O . .	0,57	0,95	0,19	0,91	1,51	1,94
H ₂ O						
Summe	99,62	101,35	101,53	101,44	100,47	101,08

	7	8	9	10	11
	%	%	%	%	%
SiO ₂	51,65	48,14	47,77	49,05	53,60
TiO ₂	3,37	1,94	1,77	1,26	1,99
Al ₂ O ₃	13,41	11,64	11,52	13,74	17,03
Fe ₂ O ₃	8,45	4,23	4,13	1,94	} 10,37
FeO	2,79	6,73	6,62	7,69	
CaO	8,17	8,88	8,83	8,34	7,63
MgO	3,60	8,47	8,71	8,37	6,47
K ₂ O	1,58	2,30	2,32	2,16	0,49
Na ₂ O	3,90	5,25	5,32	5,87	1,09
P ₂ O ₅	1,07	0,52	0,54	0,53	0,13
SO ₃	1,28	CO ₂ 0,21	0,16	0,07	SO ₃ 0,16
Hydr. H ₂ O . .	0,14	0,75	0,96	0,93	0,69
H ₂ O		0,54	0,74	0,43	0,70
Summe	99,41	99,60	99,39	100,38	100,35

mittelbar nacheinander hervorgegangen anzusehen sind, sondern es sich in ihnen nur um verschiedene Entwicklungsstufen handelt, die ihre Ausbildung der vorangestellten Probe nicht immer unmittelbar verdanken, so geben sie trotzdem ein Bild von der allmählichen Umwandlung des Basaltes. So lassen die Proben 2 und 3 der ersten Serie, die sehr wohl in umgekehrter Reihenfolge hätten aufgeführt werden können, im Vergleich zum frischen Basalt erkennen, daß im Anfange des Verwitterungsprozesses nur eine geringe Veränderung des Kieselsäuregehaltes stattgefunden hat, und auch der Gehalt an Al₂O₃ ist nur wenig vermehrt worden, wohl aber sind Fe₂O₃, CaO und MgO, und zwar besonders letztere stark, in Mitleidenschaft gezogen, insofern sie

Fossile Basaltverwitterung (Wasserfrei berechnet).

	1	2	3	4	5	16	15	6
	%	%	%	%	%	%	%	%
SiO ₂ . .	53,79	53,46	54,50	54,52	49,69	46,83	40,62	47,34
TiO ₂ . .	2,00	3,07	2,75	3,34	2,16	0,69	0,40	0,96
Al ₂ O ₃ . .	17,09	20,00	19,52	23,42	23,28	23,25	24,01	35,94
Fe ₂ O ₃ . .	10,41	9,38	8,38	7,28	11,24	13,48	22,63	2,90
CaO . .	7,66	3,66	4,03	2,83	1,90	0,84	0,66	1,93
MgO . .	6,49	2,15	3,00	1,38	1,10	1,37	0,58	1,27
K ₂ O . .	0,49	1,85	0,80	0,28	1,40	4,00	0,79	0,14
Na ₂ O . .	1,09	1,28	1,21	0,99	1,25	0,86	0,84	0,61
P ₂ O ₅ . .	0,13	0,41	0,73	0,92	0,83	1,86	0,56	0,52
SO ₃ . .	0,16	0,31	0,26	0,25	Sp.	Sp.	Sp.	st. Sp.
H ₂ O+ . .	0,69	4,43	4,83	4,79	7,14	6,83	8,90	8,40
Summe	100,00	100,00	100,01	100,00	99,99	100,01	99,99	100,01

Desgleichen: Molekulargewichtsprozente.

	1	2	3	4	5	16	15	6
	%	%	%	%	%	%	%	%
SiO ₂ . .	59,09	55,81	55,45	56,61	50,12	48,80	41,99	45,89
TiO ₂ . .	1,65	2,41	2,10	2,60	1,63	0,54	0,31	0,70
Al ₂ O ₃ . .	11,04	12,28	11,68	14,30	13,81	14,25	14,60	20,50
Fe ₂ O ₃ . .	4,29	3,67	3,20	2,83	4,25	5,26	8,77	1,05
CaO . .	9,02	4,10	4,40	3,15	2,05	0,94	1,17	2,01
MgO . .	10,69	3,36	4,58	2,15	1,66	2,14	0,90	1,84
K ₂ O . .	0,34	1,23	0,52	0,19	0,90	2,66	0,52	0,09
Na ₂ O . .	1,16	1,29	1,19	1,00	1,22	0,87	0,84	0,57
P ₂ O ₅ . .	0,06	0,18	0,31	0,40	0,35	0,82	0,24	0,22
SO ₃ . .	0,13	0,24	0,20	0,19	Sp.	st. Sp.	Sp.	st. Sp.
H ₂ O+ . .	2,52	15,42	16,38	16,58	24,00	23,72	30,66	27,14
Summe	99,99	99,99	100,01	100,00	99,99	100,00	100,00	100,01

eine z. T. beträchtliche Verminderung erfahren haben. Jedoch die Alkalien sind von diesem Vorgang ziemlich unberührt geblieben, denn sie haben sich entweder, wie das Kali, angereichert, oder sind, wie das Natron, auf gleicher Höhe geblieben. Auch Probe 4 weist auf das nämliche Verhalten hin, nur daß hier die Zunahme an Al₂O₃ schon stark in Erscheinung tritt und die Abnahme des Eisens und der Erdalkalien im beträchtlichen Umfange eingesetzt hat, ja selbst das Kali hat eine erhebliche Einbuße aufzuweisen und auch das Natron ist nicht ganz verschont davon geblieben. In Probe 5 kommt jedoch eine starke Verminderung des SiO₂-Gehaltes zum Ausdruck und eine noch weitere Verringerung des Gehaltes an CaO und MgO. Demgegenüber hat sich

Rezente Basaltverwitterung (Wasserfrei berechnet).

	I	17	10	11	14
	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o
SiO ₂	53,79	49,27	50,84	51,25	62,60
TiO ₂	2,00	1,78	1,74	0,77	0,46
Al ₂ O ₃	17,09	14,36	11,60	16,06	10,64
Fe ₂ O ₃	10,41	10,94	12,64	11,27	10,97
CaO	7,66	9,03	7,96	6,64	3,02
MgO	6,49	8,07	8,07	8,61	1,48
K ₂ O	0,49	0,25	0,88	0,17	0,21
Na ₂ O	1,09	0,99	0,89	0,30	0,42
P ₂ O ₅	0,13	0,93	1,24	0,92	0,73
SO ₃	0,16	0,19	0,16	0,02	0,25
H ₂ O ⁺	0,69	4,20	3,98	3,99	9,23
Summe	100,00	100,01	100,00	100,00	100,01

Desgleichen: Molekulargewichtsprozente.

	I	17	10	11	14
	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o
SiO ₂	59,09	48,99	51,01	51,44	56,61
TiO ₂	1,65	1,32	1,31	0,58	0,31
Al ₂ O ₃	11,04	8,40	6,84	9,49	5,66
Fe ₂ O ₃	4,29	4,08	4,76	4,24	3,72
CaO	9,02	9,62	8,55	7,14	2,92
MgO	10,69	12,03	12,14	12,96	2,01
K ₂ O	0,34	0,16	0,57	0,11	0,12
Na ₂ O	1,16	0,95	0,87	0,29	0,37
P ₂ O ₅	0,06	0,39	0,52	0,39	0,28
SO ₃	0,13	0,14	0,12	0,01	0,17
H ₂ O ⁺	2,52	13,92	13,31	13,35	27,83
Summe	99,99	100,00	100,00	100,00	100,00

aber der Eisengehalt stark vermehrt und auch die Alkalien haben wieder zugenommen. Die Proben 16 und 15 lassen dann eine weitere Erniedrigung des SiO₂-Gehaltes und auch desjenigen an CaO wie z. T. an MgO sowie an Na₂O erkennen, während das Eisen und auch das Kali z. T. sogar sehr stark zugenommen haben. Im Verlauf der ganzen Serie erkennt man gleichfalls eine Vermehrung der Tonerde, ebenso, wenn auch nicht immer, an Phosphorsäure. Das Hydratwasser hat sich mit der Zeit erheblich vermehrt, die Titansäure unterliegt in den ersten 5 Proben keinen allzu großen Schwankungen, fällt aber dann stark ab. Probe 6 weist bei verarmtem Kieselsäuregehalt auf stärkste Vermehrung von Al₂O₃ bei gleichzeitiger Verarmung von Fe₂O₃, wie überhaupt fast

aller sonstigen Bestandteile mit Ausnahme des Hydratwassers hin. Im letzteren Fall handelt es sich aber sicherlich um einen besonderen Aufbereitungsvorgang des Basaltes nach der Richtung einer Kaolinisierung. Ein solcher steht aber durchaus nicht vereinzelt da.

Die in der zweiten Tabelle wiedergegebenen Molekularprozentzahlen bringen die soeben aus der ersten Tabelle gezogenen Schlußfolgerungen noch deutlicher zum Ausdruck, indem schon von Anfang an mit einer, wenn auch nicht sehr starken Abnahme der Kieselsäure und einer Vermehrung der Tonerde zu rechnen ist. Diese Befunde besagen nun aber im großen und ganzen nichts anderes, als daß die Verwitterung zunächst die kalkmagnesia- und eisenreichen Mineralien wie sie in Gestalt des Pyroxens (Augits) und Olivins vorliegen, angegriffen hat und die Feldspäte erst später dieser Einwirkung anheimgefallen sind¹⁾.

Wesentlich anders gestaltet sich der Verwitterungsverlauf in der heutigen Zeit, wie dieses die beiden letzten Gegenüberstellungen erkennen lassen (s. S. 403). Wir wollen hier der Einfachheit halber aber nur die Molekularprozentzahlen zu Rate ziehen. Hier fällt zwar der anfängliche Rückgang des Kieselsäuregehaltes besonders stark auf, doch steigert sich die Kieselsäure wieder allmählich bis zum Endprodukt der Verwitterung in Probe 14. Der Gehalt an TiO_2 verringert sich im Anfang nur wenig, um dann später erheblich zurückzugehen. Auch die Tonerde nimmt zuerst beträchtlich, dann später weniger, und zwar unregelmäßig, ab, dagegen bleibt der Gehalt an Fe_2O_3 nahezu auf gleicher Höhe, wensschon am Schluß ein gewisser Verlust zu verzeichnen ist. Auch Kalk und Magnesia weisen nur im Endprodukt auf eine starke Verminderung hin, jedoch erfolgt die Abnahme beim Kalk langsam aber stetig, während bei der Magnesia zunächst keine Abnahme, sondern eine Zunahme zu verzeichnen ist, die sich bis in Probe 11 in fast gleicher Höhe erhält. Der Gehalt an K_2O sinkt zwar auch, nachdem er in Probe 10 den höchsten Wert erreicht hat, allmählich, und das Natron verringert sich anfangs nur wenig, um erst in den beiden letzten Stadien der Verwitterung beträchtlicher zu fallen. Der Hydratwassergehalt läßt eine starke Zunahme im Endprodukt erkennen, die sich jedoch in den mittleren Stadien als nahezu gleich hoch, wenn auch beträchtlich niedriger als im Endprodukt, zeigt. Nach alledem dürften die silikatischen Minerale aller Art bei diesem Aufbereitungsvorgang weniger stark in Mitleidenschaft gezogen worden

¹⁾ Vgl. O. Grupe und H. Stremme, Die Basalte des Sollings und ihre Zersetzungsprodukte. Jahrb. d. Preuß. geol. Landesanst., 32, Berlin 1913, S. 271. — M. Harada, Untersuchungen über die Verwitterung der Eruptivgesteine (Basalte). Journ. of the Agricultural chemical Society of Japan. Vol. 11, 1935, p. 283 u. 456 und Vol. 12, 1936, p. 1032.

sein als in dem vorher beschriebenen Verwitterungsprozeß. Erst am Ende des Vorganges macht sich auch hier eine starke Zerlegung bemerkbar, die aber ihren Verlauf in ganz anderer Richtung genommen hat, insofern als fast sämtliche Bestandteile mit Ausnahme des Hydratwassers und der Kieselsäure vermindert worden sind.

Diese Verhältnisse spiegeln sich denn auch in der Analyse sowohl des Salzsäureauszuges als auch des nach der Behandlung mit Salzsäure übrigbleibenden Rückstandes der Probe 11 und 14 wieder, insofern, wie nachstehende Befunde dartun, in der Probe 11 ein durch Salzsäure weniger angegriffener Rest als in Probe 14 vorliegt.

	Probe 11			Probe 14		
	Gesamt-Analyse	HCl-Auszug ¹⁾	in HCl unlösl. Rückst. ²⁾	Gesamt-Analyse	HCl-Auszug ¹⁾	in HCl unlösl. Rückst. ²⁾
	%	%	%	%	%	%
SiO ₂ . . .	50,90	0,54	66,42	53,19	0,65	89,50
TiO ₂ . . .	0,76	0,18	0,76	0,39	Sp.	0,65
Al ₂ O ₃ . . .	15,95	8,96	9,14	9,04	6,30	4,63
Fe ₂ O ₃ . . .	11,19	6,39	6,28	9,32	7,70	2,73
Mn ₂ O ₄ . . .	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
CaO . . .	6,59	1,20	7,05	2,57	2,18	0,65
MgO . . .	8,55	1,41	9,33	1,26	1,09	0,29
K ₂ O . . .	0,17	0,05	0,16	0,18	0,07	0,18
Na ₂ O . . .	0,30	0,06	0,31	0,36	0,06	0,50
P ₂ O ₅ . . .	0,91	0,47	0,57	0,62	0,16	0,77
SO ₃ . . .	0,02	0,02	Sp.	0,21	0,21	Sp.
Hydr. H ₂ O .	3,96	3,96	—	7,84	7,84	—
org. Subst. .	0,70	—	—	15,04	—	—
Summe	100,02	—	100,02	100,00	—	99,90

Vergleicht man die durch obige Zahlen erhärteten Befunde vom Verlauf der beiden Verwitterungsvorgänge mit den von uns am Basalt von der Grefen- und Bramburg festgestellten Umwandlungerscheinungen, so sind auch wohl hier dieselben in gleicher Richtung erfolgt, aber sie treten doch nicht so ausgeprägt in Erscheinung und geben somit nicht ein so deutliches Bild von dem markanten Unterschied im Verlauf der Verwitterung zur Tertiär- und zur Jetztzeit, wie dies beim Basalt vom Hasselbühl der Fall ist.

Um unsere Schlußfolgerungen über den Gang der Basaltverwitterung einer weiteren Prüfung und Sicherstellung zu unterziehen, haben

¹⁾ Ausgeführt mit der fünffachen Menge 10% iger HCl auf dem Wasserbade während der Zeitdauer von 4 Stunden unter Rückflußkühlung.

²⁾ Ausgegangen von der geglühten Substanz.

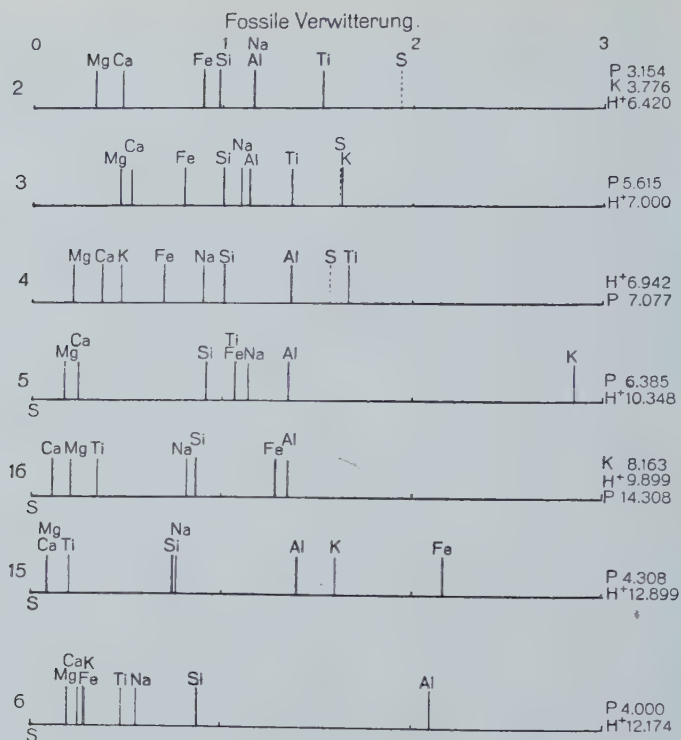


Abb. 2.

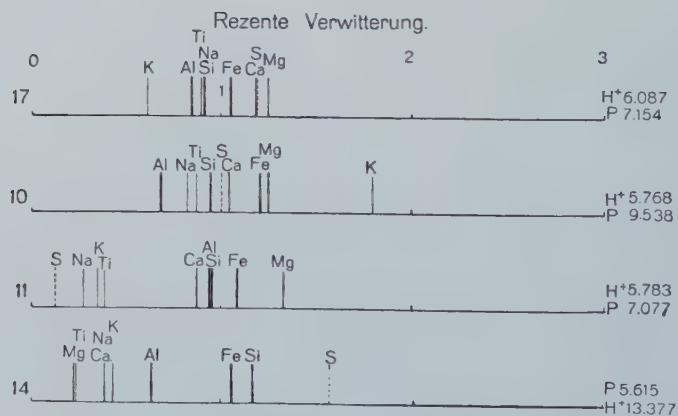


Abb. 3.

Abb. 2 und 3. Reihungsbilder¹⁾.

¹⁾ Die Reihungsbilder wurden von Assistenten Herrn cand. chem. R. Melville hergestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sein möge.

wir schließlich noch das neue Berechnungsverfahren von G. Großer¹⁾ herangezogen und geben dementsprechend im folgenden die nach dieser Methode gewonnenen Reihungsbilder wieder. Diese Reihungsbilder bringen in voller Übereinstimmung unsere Schlußfolgerungen zur Wiedergabe.

Nun wäre es zwar auch noch möglich, den Verwitterungsverlauf des Buntsandsteins nach den vorliegenden Befunden auf S. 384 zu verfolgen. Da jedoch in diesem Falle schon die unmittelbaren Analysenzahlen den gewünschten Aufschluß ergeben, so genügt ein diesbezüglicher Hinweis.

¹⁾ Vgl. G. Großer, Die Veränderungen im Chemiesmus der Eruptivgesteine durch die Verwitterung. *Chemie der Erde* 11, 73, 1937. — Derselbe, Ein einfaches Verfahren zur Darstellung der Veränderungen im Chemiesmus der Gesteine durch die Verwitterung. *Fortschritte der Mineralogie etc.*, 21, 37. Berlin 1937.

Göttingen im Juni 1937.

Die Bedeutung der Chloride für die Chemische Verwitterung und der Wasserstoff-Ionenkonzentrationsmessung für die Geologie.

Von **Max Storz**, München.

A. Einleitung.

Aus dem Gebiete der physikalischen Chemie hat die Bestimmung der Wasserstoff-Ionenkonzentration durch die grundlegenden Arbeiten von Sørensen, Michaelis (1922) und Clark bei naturwissenschaftlichen Arbeiten jeder Richtung immer größere Bedeutung erlangt, wobei wertvolle Ergebnisse und neue Anregungen erzielt wurden. Von den uns verwandteren Wissensgebieten hat vor allem die Bodenkunde daraus Nutzen gezogen, während diese Messungen in der Geologie noch wenig Anwendung gefunden haben. Ich habe daher, allerdings schon längere Zeit zurückliegend, den Versuch gemacht bei Beobachtungen im Felde auch dieses Hilfsmittel, unter Verwendung eines einfachen Meßgerätes, für die geologische Forschung heranzuziehen. Im Nachfolgenden soll nun an einem besonderen Falle, welcher den Einfluß des Natriumchlorides auf Vorgänge der Verwitterung behandelt, die Bestimmung der Wasserstoff-Ionenkonzentration gewürdigt werden.

B. Die Kochsalzverwitterung.

Gelegentlich eines kurzen Aufenthaltes an der dalmatinischen Küste, bei Spalato und Pagusa, konnte ich feststellen, daß im Einflußbereich der Brandungszone an karbonatischen Gesteinen die verschiedensten Formen durch das Seewasser herausgearbeitet werden. Solche sind narben und wabenartige Vertiefungen, ferner wannen- oder kesselartige Hohlräume, die teilweise den aus Wüstengebieten bekannt gewordenen Bröckellöchern (Kaiser 1923), Wabenwänden usw. gleichen. Daneben beobachtet man auch aus dem Gestein herausgearbeitete Strukturfeinheiten (Storz 1930, S. 209 u. 212, ferner Abb. 3—6), die sich selbst im Mikroskop nur schwer erkennen lassen und nur durch die Verwitterung sichtbar werden. Zweifellos handelt es sich bei all diesen Vorgängen um selektive Auflösungserscheinungen, herbeigeführt durch ein besonderes Lösungsmittel, welches stark genug ist zu ver-

hindern, daß das Ergebnis von anderen aufbereitenden Vorgängen über-
tönt wird, welches aber ebenso auch zart genug angreift, um gerade
Strukturfeinheiten erkennen zu lassen. Derartige Ätzmittel sind die
Alkalichloride, die im Meerwasser als Kochsalz eine Vorherrschaft
erlangen.

Zum Beweis des Gesagten seien die nachfolgenden Einzelheiten
angeführt: An der Küste von Ragusa beobachtet man in Abrasions-
flächen, welche nur bei stärkerem Seegang vom Wasser überspült
werden, schüssel- oder wannenförmige Vertiefungen, die einen Durch-
messer von etwa 0,5—1 m und eine Tiefe von 10—30 cm aufweisen.
Man trifft sie einzeln oder vergesellschaftet sowohl in den Flyschkalken
als auch in den diluvialen Konglomeraten, welche teilweise in alten
Karstoberflächen eingelagert sind, südlich von Ragusa an. Dabei be-
stehen die Konglomerate aus groben Kalkgeröllen, die durch ein fein-
körniges kalkiges, mit Eisen-Gel rot gefärbtes Bindemittel verkittet
sind. Das Letztere ist nun in den Wannen meist stärker aufgelöst als
die Gerölle, so daß diese nagelfluhartig herausragen. Viele der Wannen
zeigen außerdem in ihrem Profil keine einfache Schüsselform, sondern
in den tieferen Teilen durch Vergrößerung des Durchmessers eine
schwache Ausbauchung. Zu erwähnen ist noch, daß in keiner der
Wannen losgelöste Gerölle gefunden wurden, die für eine mechanische
Ausarbeitung der Wannen durch die Brandung in Frage kommen
würden. Bei flüchtiger Betrachtung würde natürlich der Gedanke, daß
die Wannen durch mechanische Vorgänge entstehen, sehr nahe liegen.
Dagegen sprechen aber die erwähnten Einzelheiten und die Tatsache,
daß die Hohlformen in einer Zone der Küste liegen, welche nur ge-
legentlich bei stärkerer Brandung vom Meerwasser „überspült“ werden
oder sogar so hoch liegen können, daß in sie hinein nur Spritzwasser
gelangen kann. Tatsache aber ist, daß die Kessel gelegentlich vom
Meerwasser überflutet und durchgespült werden, wobei dieses in den
Hohlformen zurückbleibt und allmählich unter Auskristallisation der
Salze, zunächst unter Bildung einer eisartigen Salzdecke, verdunstet.
Die Wannen stehen demnach zeitweise unter den auflösenden und che-
mischen Einwirkungen des Meerwassers.

Um nun den sich dabei abspielenden Vorgang verfolgen zu können,
stellte ich verschiedentlich mit dem Folienkolorimeter nach Wulff
(siehe S. 416) Messungen über die Wasserstoff-Ionenkonzentration an,
deren Ergebnisse in Tabelle 1 (s. S. 410) festgelegt sind.

Aus dieser Zusammenstellung ist zu erkennen, daß das in den
Wannen zurückbleibende Wasser, im Vergleich mit dem Wasser gegen
das offene Meer hin, eine durchwegs stärkere alkalische Reaktion auf-
weist. Der Wasserstoffexponent hat sich also erhöht. Dabei machen
sich teilweise auch in den verschiedenen Wannen selbst Unterschiede

Tabelle 1.

Wasserstoff-Ionenkonzentrationsmessungen in Gesteins-
wannen bei Ragusa.

Versuchs- Reihe	Wanne	pH-Wert	Bemerkungen
I	1	8,0	Mit fester Salzabscheidung
	2	8,2	Wasser bräunlich gefärbt
	3	8,7	
	4	8,6	Am Boden Algenbildung
	—	7,9	Am Rande gegen das offene Meer
IIa	1	8,4	Einige Stunden nach dem Aufhören der Überflutung durch das Brandungswas- ser in 5 verschiedenen Wannen ge- gemessen.
	2	8,4	
	3	8,4	
	4	8,4	
	5	8,4	
	—	8,0	Am Rande gegen das offene Meer
IIb	1	9,0	Die gleichen 5 Wannen wie bei IIa aber 24 Stunden nach diesen Messungen
	2	8,8	
	3	9,0	
	4	9,0	
	5	8,9	
	—	8,0	Am Rande gegen das offene Meer

bemerkbar, welche von der Lage, dem Überflutungsgrad, organischen Einflüssen u. a. abhängen dürften (Versuchsreihe I). Die Versuchsreihe II, deren Werte zu einem späteren Zeitpunkt und an anderen Stellen erhalten wurden, läßt außerdem erkennen, daß der Wasserstoffexponent sich auch mit der Länge der Einwirkung des Wassers auf das Gestein ändert und dabei eine ziemlich rasch ablaufende Erhöhung des Exponenten eintritt (vgl. IIa mit IIb). Allgemein zeigen uns aber die Versuche, daß bei der Einwirkung von Meerwasser auf Kalkstein ein chemischer Vorgang abläuft, der in einer Umsetzung zwischen dem Karbonat und den Salzen des Meerwassers und damit in einer Lösung des Karbonates, gesucht werden muß.

Nach Gmelin Kraut (1911) ist die Löslichkeit des Calciumkarbonats in einer Ammonium-Chloridlösung weit größer als in reinem Wasser und ähnliches wurde auch für Kaliumchlorid festgestellt. Auch Brauns (1896), Joly (1901) und Linck (1903) behandelten bereits diese Tatsache (siehe Literaturergänzung S. 419). Da dieses Problem aber vor allem für die Sedimentation der Karbonate und für die Biologie Kalk abscheidender Tiere im Meere eine grundlegende Rolle spielt, wurde es von Wattenberg (1933) gelegentlich der Bearbeitung der Ergebnisse der Meteor-Expedition in jüngster Zeit eingehend dargestellt. Dieser Autor, der ein reiches Beobachtungs- und Versuchs-

material vorlegt, stellt unter anderem fest, daß eine 2% ige Kochsalzlösung die Löslichkeit des Kalkes gegenüber jener im dest. Wasser auf das Doppelte erhöht (S. 186).

All dies besagt, daß demnach im Einflußbereich der Meere und von Kontinentalgebieten mit stärkerer Salzanreicherung ein Faktor vorliegt, der für geologische Vorgänge von allgemeiner Bedeutung ist. Es ist dies die „Kochsalzverwitterung“ (Storz 1930, S. 209 u. 212). Um diese Vorgänge weiter zu überprüfen stellte ich vor längerer Zeit auch noch im Laboratorium Versuche an. Zu diesen wurden zwei Zusammensetzungen künstlichen Meerwassers verwendet, dessen Wasserstoffexponent jeweils mit und ohne Zusatz von gepulvertem, chemisch reinem Calciumkarbonat bestimmt wurde. Die Zusammensetzung des Salzgemisches, des bei diesen Versuchen verwendeten Wassers, geht aus Tabelle 2 hervor.

Tabelle 2.

Verbindung	Probe I	Probe II
NaCl	78,00	78,00
MgCl ₂ . . .	9,00	9,00
MgSO ₄ . . .	6,50	6,50
KCl	2,00	2,00
CaSO ₄ . . .	4,00	—

Die beiden Proben unterscheiden sich demnach in dem prozentualen Verhältnis der gesamten Salzmenge lediglich durch das Vorhandensein oder Fehlen des Calciumsulfates. Die aus diesen Salzverhältnissen hergestellten Lösungen wurden dann bei den Versuchen außerdem noch, wie Tabelle 3 erkennen läßt in ihrer Konzentration variiert, um auch über deren Einfluß Anhaltspunkte zu gewinnen. Dabei muß erwähnt werden, daß der mittlere Salzgehalt des natürlichen Meerwassers etwa zu 3% angenommen werden kann. Alle in den Versuchen angewandten Lösungen wurden nun auf ihre Wasserstoff-Ionenkonzentration hin untersucht und die Ergebnisse in Tabelle 3 (s. S. 412) zusammengestellt.

Die Messungen lassen nun zunächst erkennen (Versuchsreihe a und d), daß innerhalb der angewandten Konzentrationen eines Salzgehaltes von 20—1,2% der Wasserstoffexponent kaum verändert wird, d. h., daß die Konzentration auf unsere Messungen ohne Einfluß bleibt. Dies ist wichtig wegen der Veränderung der Konzentration des Meerwassers in den oben erwähnten Wannen durch die Verdunstung. Von Interesse sind ferner die absoluten Zahlenwerte für das künstliche Meerwasser ohne Zusatz von Karbonat (Reihe a und d), die zwischen 6,5 und 6,6 liegen, und damit den p_H -Wert des reinen Meerwassers

Tabelle 3.

pH-Messungen an künstlichem Meerwasser mit und ohne Zusatz von Calciumkarbonat.

Salzgehalt der Lösung in Gew.-%	pH-Werte					
	Meerwasser I			Meerwasser II		
	rein	+ 2 % CaCO ₃	+ 10 % CaCO ₃	rein	+ 2 % CaCO ₃	+ 10 % CaCO ₃
20,0	—	—	—	6,5	8,8	8,8
10,0	6,5	6,6	6,7	6,5	8,8	—
5,0	6,5	6,6	—	6,6	8,8	8,8
2,5	6,6	6,6	—	6,6	8,8	—
1,2	6,5	—	—	6,5	—	—
Dest. Wasser	5,8	6,2		5,8	6,2	
Versuchsreihe	a	b	c	d	e	f

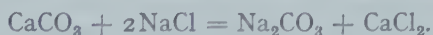
darstellen würden, der aber gegenüber den Untersuchungen bei Ragusa (Tabelle 1) mit 7,9—8,0 starke Unterschiede aufweist. Im allgemeinen hält sich der Wert des Oberflächenwassers im Meere für verschiedene Gebiete zwischen 7,9 und 8,3 (Sørensen 1910, Ringer 1908), während Wattenberg für den Atlantischen Ozean an der Oberfläche überall pH-Wert größer als 8,1, die nach der Tiefe hin zurückgehen, ermittelt hat (Wattenberg 1933, Beilage XXIV—XXVI). Von diesen Arbeiten ist die letztere, schon wegen der Ausdehnung der Messungen in der Horizontalen und Vertikalen die interessanteste. Wir dürfen bei all diesen Betrachtungen über den Wasserstoffexponenten des Meeres aber nicht vergessen, daß sich im Bereiche der Küste stets verschiedene Einflüsse geltend machen, die den Normalwert stark beeinflussen können. So ist an der Küste von Ragusa ein Herabsinken des pH-Wertes bis auf 7,1 feststellbar, das auf den frontalen Austritt des Grundwassers aus dem Karst, der sich dort überall bemerkbar macht, zurückzuführen ist. Gut zu erkennen ist dieser Einfluß, wenn man die pH-Werte in der schmalen, 5 km langen Bucht der Ombla feststellt, welche in Tabelle 4 enthalten sind.

Tabelle 4.

Meßpunkt	km landeinwärts	pH-Wert des Wassers	Temperatur des Wassers	Bemerkungen
1	0,00	7,1	20,4	Einfluß in die Adria Geschmack stark salzig.
2	0,75	7,1	20,2	
3	2,50	7,1	18,7	
4	3,25	7,0	17,9	
5	4,00	7,0	17,4	
6	4,25	7,0	17,4	Nur noch schwach salzig. Quelle, reines Süßwasser.
7	4,70	6,9	17,2	
8	5,00	6,7	16,5	

Aus dieser Tabelle erkennen wir, mit dem gleichzeitigen Zurückgehen der Temperatur, auch die Änderung des Wasserstoffexponenten, durch die langsam eintretende Vermischung, des aus den präkretazeischen Kalken der Ostra glavica austretenden Quellwassers der Ombla, mit dem Meerwasser, der kanalartigen Bucht.

Von besonderer Bedeutung sind nun die Veränderungen, welche bei den Versuchen durch den Zusatz von Calciumkarbonat erzielt wurden (Tabelle 3, Versuchsreihe b, c und e, f), wobei zum Vergleich auch jeweils destilliertes Wasser mit den betreffenden Karbonatmengen versetzt wurde. Sämtliche Proben wurden nun bei ca. 18° gut verschlossen aufbewahrt. Bereits nach einigen Stunden konnte bei den mit Salzwasser II angesetzten Proben eine Veränderung festgestellt werden, welche eine Verschiebung des p_H -Wertes gegen den Neutralpunkt hin anzeigte, während die mit dem Salzwasser I angesetzten Proben keine Änderung aufwiesen, ein Unterschied, der sich aus dem Massenwirkungsgesetz leicht erklärt. Was die Vergleichsproben mit dest. Wasser betrifft, so weisen auch diese eine schwache Verschiebung des Wasserstoffexponenten auf. Nach 24 Stunden stellten sich nun bei den Versuchen die in der Tabelle (unter b, c, e, f) angegebenen Werte ein, welche sich auch bei mehrtägigem Stehen der Proben nicht wesentlich veränderten. Es muß noch hervorgehoben werden, daß innerhalb der ersten 24 Stunden die Proben mit Meerwasser I und jene mit dest. Wasser, gegenüber der Anfangsbeobachtung, ihren p_H -Wert kaum meßbar verschoben haben, vor allem aber den sauren Reaktionscharakter nicht veränderten. Demgegenüber läßt sich bei der Versuchsreihe mit Meerwasser II (Reihe e und f) ein deutlicher Reaktionsschlag von sauer zu alkalisch feststellen. Es hat also bei diesen Versuchen eine Einwirkung der Salzlösungen auf das Karbonat unter Bildung von OH-Ionen stattgefunden, wobei der Wasserstoffexponent zahlenmäßig von 6,5 auf 8,8 angestiegen ist. Diese Veränderung beweist, daß die Lösungsfähigkeit des Seewassers auf Calciumkarbonat eine wesentlich höhere ist als jene des dest. Wassers, dessen Exponent sich nur von 5,8 (Reihe a und d) auf 6,2 (Reihe b und e) verschoben hat. Die bei den Versuchen mit Kalk erzielte alkalische Reaktion läßt sich durch die Annahme einer chemischen Umsetzung zwischen Natriumchlorid und Calciumkarbonat nach folgender Gleichung erklären:



Das bei dieser Umsetzung entstehende Natriumkarbonat bewirkt dann unter Abspaltung von OH-Ionen die beobachtete alkalische Reaktion, die, trotzdem sie nur dem Dissoziationsgrad einer $1/100000$ normalen Natronlauge entsprechen würde, deutlich genug feststellbar ist.

Die Ergebnisse der hier geschilderten Laboratoriumsversuche mit dem Wasserstoffexponenten von 8,8, stehen in guter Übereinstimmung, mit den in der Natur in den Wannen von Ragusa beobachteten Endwerten von 8,8—9,0 (Tabelle 1, Versuchsreihe IIb), wobei gleiche Veränderungen durch ähnliche Vorgänge hervorgerufen wurden. Diese bestehen in einer intensiveren Auflösung des Kalkes durch die Chloride einwertiger Metalle.

Zweifellos läßt sich aber nun diese „Kochsalzverwitterung“ wie wir kurz sagen können, noch an vielen anderen Einwirkungen in der Natur feststellen, oder deren Einfluß sich wenigstens zur Erklärung verschiedener Vorgänge heranziehen, vor allem solcher im ariden Klima. So zeigen sich an vielen Gesteinen, welche auf Wüstensand aufliegen, an deren Unterfläche, Verätzungen, die an der Oberfläche wegen der schlechteren oder fehlenden Befeuchtung und der Vorherrschaft der Korrasion fehlen. Auch für die Entstehung der aus den Wüstengebieten Ägyptens bekannt gewordenen Furchen oder Rillensteine, die noch keineswegs eindeutig geklärt ist, kann, wozu mich verschiedene Beobachtungen führten, die Kochsalzverwitterung herangezogen werden. Endlich scheint mir bei der Ausgestaltung der bekannten Kesselsenken der libyschen Wüste, welche als kreisförmige bis ovale Wannen oder häufiger als groß angelegte Senken entwickelt sind, die Mitwirkung der Salzverwitterung ausschlaggebend zu sein. Dies ist um so wahrscheinlicher, da ja auch karbonatische Gesteine als Träger der Wannen vorherrschend sind. So hat vor kurzem E. Stromer in einem Vortrag über Kesselbildungen der libyschen Wüste, in der Münchener Geologischen Vereinigung, die Mitwirkung der Verwitterung im allgemeinen für diese Formen betont. Schweinfurth bezeichnete das Salz als Seele der Wüstenverwitterung und mit ihm wird immer wieder, wenn auch in allgemeiner Art, vielfach allerdings unter Betonung der physikalischen Wirkung, von den verschiedensten Forschern die Einwirkung des Salzes bei der Gesteinsaufbereitung in der Wüste betont (Borchardt 1898, Futterer 1901 und 1905, Stromer 1905 und 1914).

Die Grundbedingung für eine derart durchgreifende Salzverwitterung morphologischer Art ist natürlich eine geeignete Wasserführung, welche für diese Großformen, wie die Kesselbildung, über die Tauwirkung hinausgeht. Eine solche ist in verschiedenen Wüstengebieten durch episodische und periodische Niederschläge und in der Grundwasserführung arider Gebiete gegeben. So konnte ich in der ägyptisch-arabischen Wüste feststellen, daß bei stärkeren Niederschlägen das Wasser nicht nur die Gesteinsoberfläche durchfeuchtet, sondern daß es auch an den Grenzflächen des festen Gesteins zum Schutt, längs dieser Inhomogenitätsfläche, in die Tiefe geleitet wird

und sich so längere Zeit, als mehr oder weniger zusammenhängende Grundwassermassen, behauptet. Im Bereich dieser kann dann die Salzverwitterung in breiter Front angreifen, wobei die vorgebildeten Grundwasserwannen immer stärker eingetieft werden können. Daß die Verwitterung dabei stark angreift beweisen verwiterte Gerölle, welche ich aus einer Ausschachtung, von etwa 30 m Tiefe vorfand. Da außerdem durch neue Niederschläge auch die Möglichkeit besteht, daß verschiedene Grundwasserbecken sich vorübergehend verbinden, ferner, daß das Wasser bei geeigneter Geländeform sogar zutage treten kann, so wären hiermit in geologischen Zeiträumen alle Bedingungen erfüllt schuttbedeckte Depressionen in Kalksteinen immer weiter zu vergrößern. Der Wasserarmut würde also im ariden Klima für die Verwitterung die verstärkte Einwirkung durch das Kochsalz begünstigend gegenüberstehen.

Außer diesen genannten Fällen ist nun noch zu beachten, daß diese Vorgänge auch bei der Verwitterung karbonatischer Bausteine eine Rolle spielen können. So habe ich schon vor längerer Zeit an einem Bausteinquader des Domes von Regensburg festgestellt, daß Chloride einen gewissen Anteil an den zirkulierenden Verwitterungslösungen nehmen und dabei sich durch eine besondere Verteilung auszeichnen (Kaiser 1929, S. 314, 317). Wie sehr dann Chloride hierbei führend werden können, zeigt dann weiter eine Untersuchung verwitelter Werksteine des Lindauer Leuchtturmes (Kaiser 1929, S. 319). Allerdings wurde der Angriffswert der Salze auf die Bausteine bisher immer der physikalischen Sprengwirkung zugesprochen, während doch der chemische Umsatz gerade in diesen Fällen gewürdigt werden muß. Im Vordergrund steht bei diesen Fragen die Herkunft der Chloride, die auch Kaiser (1929, S. 319 *usf.*) aufwirft. Aus verschiedenen Arbeiten geht hervor, daß das Natriumchlorid, wenn auch mengenmäßig verschieden, in der Luft und im Regenwasser sehr verbreitet ist (Meigen 1929, Passarge 1929, Köhler 1922, 1925, 1929, Albrecht 1925, Lipp 1931). Der Gehalt hängt zunächst natürlich vom Meer und dessen Nähe ab. So wurden an der englischen Küste im Liter Regenwasser 55 mg Chlor, im Inneren des Landes noch 2,2 mg festgestellt (Meigen 1929, S. 150), in Holland bei Stürmen sogar 350—500 mg (Passarge 1929, S. 293). Aber wir dürfen den Gehalt an Chloriden nicht ausschließlich auf die See zurückführen. Auch die Zivilisation trägt hierzu bei, wie das oben erwähnte Beispiel von Lindau lehrt, bei welchem der Gehalt des Bodenseewassers an Chloriden wohl hauptsächlich von den dort eingeleiteten Abwässern der Stadt stammen wird. Die „Kochsalz-Verwitterung“ dürfte also bei der Verwitterung Karbonat-haltiger Bausteine immerhin eine Rolle spielen. Und so dürfte u. a. auch die Anätzung alter Baudenkmäler an der dalmati-

nischen Küste, wenigstens teilweise, darauf zurückzuführen sein. Allgemein ist dabei ja zu bedenken, daß die Bauwerke gegenüber der Verwitterung überhaupt eine Sonderstellung einnehmen, denn sie bilden im Landschaftsbilde ein morphologisches Extrem und sind daher einer anderen Durchfeuchtung, Durchlüftung und Austrocknung ausgesetzt, als die Gesteine der freien Natur in ihrer Umgebung (Kaiser 1929, S. 307), was zu einer Verstärkung, der an sich gering erscheinenden Einwirkungen führt.

C. Andere Einflüsse der Wasserstoff-Ionenkonzentration in der Natur.

Im Anschluß an die als Kochsalzverwitterung bezeichneten Vorgänge sollen nun einige Hinweise gegeben werden, die erkennen lassen, daß Bestimmungen des Wasserstoffexponenten auch allgemein von Bedeutung sind.

Dies geht vor allem aus den bereits erwähnten Arbeiten der Meteor-Expedition hervor, die hier noch einiger weiterer Erwähnungen bedürfen. So weist Correns (1927 I, S. 1117) auf einen Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Wasserstoffionen des Meeres und der Bildung von Kalk- und Tonsedimenten in der Kongomulde und im brasilianischen Becken hin. In einer anderen Arbeit (Correns 1927 II, S. 328—329) werden die Alkalinität und deren Schichtung über Globigerinenschlamm und Rotem-Ton in Vergleich mit der Herauslösungsgeschwindigkeit gesetzt, ferner wird auf das Verhalten der kolloiden Kieselsäure und der Größe des Wasserstoffexponenten hingewiesen. Das Flockungsvermögen der Kieselsäure, welches für die Verwitterung, die Sedimentation, die Ein- und Verkieselung und biologische Vorgänge von weitgehender Bedeutung ist, wurde ja an sich wiederholt in Zusammenhang mit dem p_H -Wert der Lösungen untersucht und hierbei festgestellt, daß eine bestimmte schwache Alkalinität notwendig ist, die zwischen $p_H = 10-11$ liegt (Correns 1924, Cohn 1925). Von grundlegender Bedeutung ist der Wasserstoffexponent ferner für die Entstehung und die Stabilität der verschiedenen Kieselsäuren, wie die Arbeiten Willstätter-Kraut-Lobinger (1928 und 1929), sowie Kraut (1931) darlegen. So entsteht nach letzterem bei $p_H = 3,0-3,3$ Monokieselsäure in wahrer Lösung, die bei $p_H = 3,2$ mehrere Tage fast unverändert haltbar ist. Die Bedeutung dieser Ergebnisse für die Theorie der Verkieselungen braucht nicht weiter hervorgehoben zu werden und wurde auch von Willstätter betont (1931), wobei allerdings auch gewisse Einschränkungen gemacht werden können (Storz 1933, S. 47). In diesem Zusammenhang muß auch der Beziehung zwischen Kieselsäure und Tonerde gedacht werden,

d. h. der petrogenetisch wichtigen Kaolinbildung. Schwarz und Walcker (1925) haben die Abhängigkeit der Fällungsgrenze eines Tonerde-Kieselsäure-Gemisches in dem Verhältnis des Kaolins experimentell ermittelt und festgestellt, daß die Kaolinbildung nur bei dem eng begrenzten p_H -Wert von 4,5—5,2 erfolgt. Bleibt dabei der kaolinartige Bodenkörper längere Zeit in Berührung mit dem überschüssigem Kieselsäuresol der Reaktionsflüssigkeit, so wird das Verhältnis $Al_2O_3:SiO_2 = 1:2$ überschritten und geht in das Verhältnis 1:3, jenem der Allophanone über. In jedem Falle aber bleibt die überstehende Kieselsäure nach der Fällung als ungeflocktes Sol erhalten.

Es bestehen also ohne Zweifel zwischen dem Wasserstoffexponenten und der Bildungs-, Wanderungsfähigkeit-, dem Flockungsgrad der Kieselsäure und deren Fällungsverhältnis zur Tonerde interessante Beziehungen, die vielleicht auch auf die Modifikationen der Kieselsäure bei der Verkieselung von Einfluß sind. Auf diesen Tatsachenkomplex habe ich verschiedentlich hingewiesen (Storz 1928, S. 21, 1931, S. 218 bis 219 und 422). So ist immerhin bezeichnend, daß Opal, welcher bei der Verkieselung der verschiedensten Gesteine nicht beobachtet wurde, sich bei verkieselten kaolinisierten Gesteinen zeigt (Storz 1931, S. 234 und 420), bei welchen eine ganz andere Wasserstoff-Ionenkonzentration in den zirkulierenden Lösungen herrschen dürfte als bei den Gesteinen ohne Kaolinisierung.

D. Die Messung des Wasserstoffexponenten.

Aus den angeführten Beispielen geht hervor, daß der Einfluß des Wasserstoffexponenten bei geologischen Vorgängen von großer Bedeutung werden kann. Eine Ermittlung desselben ist daher bei den verschiedensten Untersuchungen erwünscht, namentlich bei solchen über die Verwitterung, Sedimentation, Zersetzung von Gesteinen, bei vulkanischen Vorgängen, sowie bei Wasserbestimmungen u. dgl. m. Der Anwendungsbereich ist also immerhin bedeutend, zumal neben der Verwendung im Felde auch eine solche im Laboratorium, in einfachster Weise, möglich ist. Zur Einführung in die Theorie und Meßmethoden liegen verschiedene Arbeiten vor, von denen genannt seien Behrend-Berg (1927), Kolthoff (1926), Michaelis (1922) und Mislowitzer (1928).

Die Messungen der beschriebenen Versuche wurden mit einem Folienkolorimeter nach Wulff¹⁾ ausgeführt, welches alle Voraussetzungen erfüllt, die der Geologe bei der Untersuchung im Felde und im Laboratorium fordern muß. Diese sind: leichte Anwendbarkeit,

¹⁾ Hersteller: Lautenschläger, F. u. M., Wissenschaftliche Apparate. München, Lindwurmstraße.

bei genügender Genauigkeit, leichte und gefahrlose Transportfähigkeit, sowie endlich die Möglichkeit auch trübe, schlammige Massen untersuchen zu können. Das Verfahren nach Wulff ist, wie alle kolorimetrischen Methoden, ein Vergleichsverfahren. Durchsichtige Indikatorfolien, in denen der Indikatorfarbstoff adsorbiert ist und die so beschaffen sind, daß bei einer Untersuchung trüber oder schlammiger Wasser keine Teilchen haften bleiben und in welche außerdem auch keine etwa vorhandenen Kolloide eindringen können, werden in die zu untersuchende Lösung gelegt. Diese verändert je nach dem p_H -Wert, den Farbton der Folie, der dann mit einer ebenfalls durchsichtigen Vergleichsskala, der Farbenleiter, verglichen wird, auf welcher der Wasserstoffexponent direkt abgelesen werden kann.

Literaturverzeichnis.

- Albrecht, Fr. (1925), Wolkenuntersuchungen auf dem Hohen Sonnblick im Sommer 1924. (Jahresber. des Sonnblick-Vereins, XXXIII, 13. Jahrg., S. 516.) — Behrend-Berg (1927), Chemische Geologie. (F. Encke, Stuttgart 1927, S. 263.) — Borchardt (1898), Bericht über die Korrosion des Sandsteinmaterials der Tempelbauten auf Philae. (Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akademie d. Wissenschaften, Berlin 1898, S. 219.) — Brauns, R. (1896), Chemische Mineralogie. (Tauchnitz, Leipzig 1896, S. 94 u. 404.) — Cohn, H. (1925), Über die Eigenschaften alkalischer Kieselsäure-Sole. (Diss. Berlin 1925.) — Correns, C. W. (1924), Beiträge zur Petrographie und Genesis der Lydite (Kieselschiefer). (Preuß. Geol. Land. Mitt. Abt. Erz-, Salz- und Gesteinsmikroskopie, Berlin 1924, S. 18—38.) — Derselbe, (1927 I), Anzeichen von Beziehungen zwischen Strömungen und Bildung küstenferner (eupelagischer) Sedimente. (Neues Jahrb. f. Min. usw., Beilage, Bd. LVII, Abt. A. 1927.) — Derselbe (1927 II), Bericht über die Sedimentpetrographischen Arbeiten. (Zeitschr. d. Ges. f. Erdkunde, Berlin 1927, Nr. 5/6.) — Futterer (1901), Durch Asien I. (Berlin 1901, S. 154, 166.) — Derselbe, (1905), Durch Asien II. (Berlin 1905, S. 63.) — Gmelin-Kraut (1911), Handbuch der anorganischen Chemie. (Bd. I/3, Heidelberg 1911, S. 686.) — Joly, J. (1901), Expériences sur la dénudation par dissolution dans l'eau douce et dans l'eau de mer. (Conc. geol. int., Paris 1901, S. 783.) — Kaiser, E. (1923), Abtragung und Auflagerung in der Namib d. S.-W.-afrikanischen Küstenwüste. (Geol. Charakterbilder, Berlin 1923, Tafel III, Abb. 1.) — Derselbe, (1929) Über eine Grundfrage der natürlichen Verwitterung und die chemische Verwitterung der Bausteine im Vergleich mit der freien Natur. (Chemie der Erde, Bd. IV, Jena 1929, S. 290.) — Köhler, H. (1922), Eine quantische Verteilung von Materie in der Atmosphäre. (Meteorologische Zeitschr., Bd. XXXIX, Braunschweig 1922, S. 263.) — Derselbe, (1925) Untersuchungen über die Elemente des Nebels und der Wolken. (Meddelanden fran Statens Meteorologisk-Hydrografiska Anstalt. Bd. 2, Nr. 5, 1925, S. 66.) — Derselbe (1929), Wolkenuntersuchungen auf dem Sonnblick. (Jahresber. d. Sonnblickvereins, 1929, Jahrg. 17, S. 417.) — Kolthoff, I. M. (1926), Der Gebrauch von Farbindikatoren ihre Anwendung in der Neutralisationsanalyse und bei der kolorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration. (J. Springer, Berlin 1926.) — Kraut, H. (1931), Über eine einfache Darstellung der Monokieselsäure und über den Verlauf ihrer Kondensation. (Berichte d. Deutschen Chemischen Gesellschaft, Jahrg. 64, Berlin 1931, S. 1709.)

— Linck, G. (1903), Die Bildung der Oolithe und Rogensteine. (Neues Jahrb. f. Min. usw., Beilage, Bd. XVI, 1903, S. 506.) — Lipp, H. (1931), Über die chemische Zusammensetzung des Nebelfrostes auf der Zugspitze. (Jahresber. d. Sonnblick-Vereines, Jahrg. XL, 1931, S. 27.) — Michaelis, L. (1922), Die Wasserstoffionenkonzentration. (Julius Springer, Berlin 1922.) — Meigen, W. (1929), Die Entstehung des Bodens. Material aus der Atmosphäre. (Handbuch der Bodenlehre, E. Blanck, Berlin 1929, Bd. I, S. 145.) — Mislowitzer, E. (1928), Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten. (Julius Springer, Berlin 1928.) — Passarge, S. (1929), Faktoren der Bodenbildung. Die Wirkung des Windes. (Handbuch der Bodenlehre, E. Blanck, Berlin 1929, Bd. I, S. 288.) — Ringer, W. E. (1908), Verhandelingen uit het Ryksinstituut voor het onderzoek der zee. 1908. — Schwarz, R. u. Walcker, R. (1925), Die Genesis der natürlichen Aluminiumhydroxysilikate. (Zeitschr. f. anorg. Chemie, 145, 304, 1925.) — Sörensen, S. P. L. u. Palitzsch, S. (1910), Biochem. Zeitschr. 24, 387, 1910. — Storz, M. (1928), Die sekundäre authigene Kieselsäure in ihrer petrogenetisch-geologischen Bedeutung. (Monographien z. Geologie, Serie II, Heft 4, Berlin 1928, S. 21.) — Derselbe (1930), Tektonische und strukturelle Vielheit auf engem Raum. (Neues Jahrb. f. Min. usw., Beilage, Bd. 64, Abt. B, 1930.) — Derselbe (1931), Die sekundäre authigene Kieselsäure in ihrer petrogenetisch-geologischen Bedeutung. (Monographien z. Geologie Serie II, Heft 5, Berlin 1931.) — Derselbe (1933), Zur Petrogenesis der Kieselhölzer Ägyptens. (Abhandlungen d. Bayerischen Akademie d. Wissenschaften. Math.-nat. Abt., München 1933, Neue Folge, Heft 16.) — Stromer, E. (1905), Geographische und geologische Beobachtungen im Uadi Natrûn und Fâregh in Ägypten. (Abh. d. Senckenbergischen naturforsch. Ges. Bd. XXIX, Heft II, Frankfurt a. M., 1905, S. 94.) — Derselbe, (1914) Geographische Beobachtungen in den Wüsten Ägyptens. (Mitteilungen d. Ferdinand von Richthofen-Tages 1913, Berlin 1914, Dietrich Reimer.) — Wattenberg, H. (1933), Über die Titrationsalkalinität und den Kalziumkarbonatgehalt des Meerwassers. (Wissensch. Ergebnisse der Deutschen Atlantischen Expedition auf dem Forschungs- u. Vermessungsschiff „Meteor“ 1925—1927. Bd. VIII, Berlin 1933.) — Willstätter, R., Kraut, H. u. Lobinger, K. (1928), Über die einfachsten Kieselsäuren, mit Bemerkungen über Aluminiumhydroxyde. (Ber. d. D. Chemischen Gesellschaft. Jahrg. 61, Heft 10, S. 2280, Berlin 1928.) — Dieselben (1929), Zur Kenntnis der Monokieselsäure und Dikieselsäure. (Ber. d. D. Chem. Ges., Jahrg. 62, Heft 8, S. 2027, Berlin 1929.) — Willstätter, R. (1931), Über Kieselsäurewanderung und Verkieselung in der Natur. (Natur und Museum. Senckenbergische Naturforschende Gesellschaft. Frankfurt 1931.)

Literaturergänzung: Zur Vervollständigung noch einige Literaturangaben über Löslichkeit des Kalkes durch Chloride, welche ich Herrn Geheimrat G. Linck, verdanke: Bischof, G., Lehrbuch d. chem. u. phys. Geologie, 2. Aufl., Bd. 1, S. 93; Bd. 2, S. 108. — Dölter, C., Handbuch d. Mineralchemie, Bd. 1, S. 120. — Linck, G., Handwörterbuch d. Naturw., 2. Aufl., Bd. VIII, S. 1040. — Derselbe, Bildung des Dolomits und Dolomitisierung. Chemie der Erde, 1937, Bd. XI, Heft 2.

Zur Entstehung des Thüringischen Buntsandsteins.*)

Von Rudolf Söfner, Jena.

Mit 8 Abbildungen im Text und Tafel III.

Inhaltsübersicht.

I. Problemstellung, S. 420. II. Methodischer Teil: 1. Korngrößenanalyse, S. 422. 2. Chemische Untersuchungen, S. 423. III. Ergebnisse: 1. Unterer Buntsandstein: a) Materialtransport, S. 425. b) Sedimentation, S. 427. c) Strukturen, S. 432. d) Fossilien, S. 433. 2. Mittlerer Buntsandstein: a) Materialtransport, S. 433. b) Sedimentation, S. 434. c) Strukturen, S. 437. 3. Strati-graphische Fragen, S. 437. IV. Zusammenfassung, S. 438. V. Anhang: Profil der Bohrung Langensalza 2, S. 438.

I. Problemstellung.

Fast das ganze 19. Jahrhundert hindurch wurde der Buntsandstein für eine marine Bildung gehalten. Als erster wies Bornemann 1889 auf die Möglichkeit einer festländischen Entstehung hin. Er hielt, gestützt auf Vergleiche mit gegenwärtigen Strandbildungen auf Korsika, den Buntsandstein für eine Bildung von Küstendünen. J. Walther, der schon 1891 die große Bedeutung von Wüstenbildungen für die Genese von Sandsteinen hervorgehoben hatte, führte dann 1900 diesen Gedanken weiter durch und erklärte den Buntsandstein als Wüstenbildung. Er betont stets die große Rolle, die das Wasser auch hierbei gespielt haben müsse. Große Ströme sollen den Schutt aus den Abtragungsgebieten in das Wüstenbecken hineingetragen haben. Sie versiegten, und aus ihren Schuttkegeln bildeten sich durch Auslese des Windes Dünen und wanderten über das Sedimentationsgebiet hinweg. Doch sollen auch zahlreiche Tümpel und Seen, mit Oasen vergleichbar, vorhanden gewesen sein. In regenreichen Perioden überwog dann sogar die wäßrige Bildung vor der äolischen. Für Walther ist also mit dem Begriff „Wüste“ nur die Abflublosigkeit bzw. das Überwiegen der Verdunstung über die Niederschläge verbunden.

*) Erschienen als Dissertation der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich Schiller-Universität zu Jena.

Anders liegt der Fall schon bei Fraas 1899. Wahrscheinlich angeregt durch Walthers erste Veröffentlichung, greift er den Gedanken der Wüstenbildung auf, setzt ihn aber gleich mit „äolischer Bildung“. Nach ihm soll das ganze Verbreitungsgebiet des Buntsandsteins eine einzige große Sandwüste gewesen sein, in der ein Transport ausschließlich durch Sandstürme erfolgte. Von dieser Auffassung wendet sich Philippi 1901 wieder ab und nimmt als Haupttransportmittel das Wasser an. Doch soll nach ihm die endgültige Ablagerung wieder subaerisch erfolgt sein.

Aus diesen Veröffentlichungen entspinnt sich eine ziemlich heftige Fehde, in der als Verfechter der marinen Entstehung besonders hervortreten v. Koenen 1904, v. Koken 1904, Blankenhorn 1907 und Tornquist 1912.

Haack 1921 gewinnt auf Grund biologischer Studien folgendes Bild: aus einem unter Einfluß eines Trockenklimas stehenden Lande münden periodische Flüsse in ein Senkungsgebiet, in dem ein flacher, zeitweilig mit dem Meere in Verbindung stehender See mit übersalzenem oder sonst nicht normalem Wasser liegt. Während des unteren Buntsandsteins waren die Lebensbedingungen in diesem Wasser noch so schlecht, daß sich kaum Leben entwickeln konnte. Erst im mittleren Buntsandstein haben sich die Verhältnisse so weit gebessert, daß einige wenige erhaltungsfähige Arten vorhanden sind. Zeitweilig wurden, im Süden mehr als im Norden, weite Strecken trockengelegt; im mittleren Buntsandstein mehr als im unteren. Der Wind erzeugte Küsten- und Inlandsdünen. Die Flüsse, die das Binnenmeer erreichten, konnten bei genügendem Gefälle ziemlich groben Sand transportieren.

Zu einem ähnlichen Wechsel von fluviatil und marin kam Kraus 1921 auf Grund fazieller Erwägung. Eine scharfe Herausarbeitung der Begriffe nahm jedoch erst Brinkmann 1926 auf Grund sediment-petrographischer Studien vor. Der mittlere Buntsandstein ist nach ihm eine fluviative Bildung, während der untere Buntsandstein und der mittlere Röt Übergänge von bzw. zu einer salinaren Fazies darstellen. Untersuchungen von Strigel 1929 und Forche 1935 stellten ebenfalls die vorwiegend fluviative Bildungsweise des unteren und mittleren Buntsandsteins im südwestlichen Deutschland fest. Kautzsch 1935 fand für diese Zeit am Westrand der böhmischen Masse eine ausgesprochen festländische Sedimentation.

Aufgabe dieser Arbeit war es, festzustellen, wie die Sedimentationsverhältnisse in Thüringen lagen, da aus der Verschiedenheit der thüringischen Ausbildung des Buntsandsteins gegenüber der hessischen, fränkischen und hannöverschen, wie sie von Grupe 1912,

1926, 1927 eingehend beschrieben worden ist, das Vorherrschende anderer Verhältnisse hervorving. Es wurden zu diesem Zweck die Beziehungen von klastischer zu chemischer Sedimentation untersucht. Als Material standen die Kerne der Bohrungen Langensalza 2 und Langensalza 3 zur Verfügung.

Die Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Landesgeologen Dr. Deubel unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Rüger im Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Jena ausgeführt. Beiden Herren, besonders aber Herrn Prof. Dr. Rüger, der mich jederzeit überaus zuvorkommend förderte und unterstützte, bin ich zu großem Dank verpflichtet. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Brinkmann (Hamburg) für zahlreiche wertvolle Hinweise. Auch der Wintershall AG. gebührt Dank für die Überlassung der Bohrkern.

II. Methodischer Teil.

Zur Kennzeichnung der klastischen Komponente konnte eine qualitative Untersuchung nichts beitragen, da es sich durchweg um quarziges Material handelt. Es wurde zu diesem Zwecke eine quantitative Korngrößenanalyse vorgenommen. Die Hauptschwierigkeit lag in der Aufbereitung des Materials. Der hohe Anhydritgehalt und die starke Kohäsion der tonigen Teile erforderten eine Aufbereitung vorwiegend durch mechanische Beanspruchung. Um einer Zerkümmung der Quarzkörner vorzubeugen, war es jedoch andererseits wünschenswert, die mechanische Aufbereitung auf ein Mindestmaß zu beschränken. Es wurde daher folgender Arbeitsgang eingeschlagen: etwa walnußgroße Stücke der Bohrproben wurden unter der Spindelpresse langsam zerquetscht. Selbst die größten Körner wurden hierbei kaum in Mitleidenschaft gezogen. So zeigte sich bei einer Durchmusterung von 150 Körnern über 2 mm, daß nur 10 Bruchteile von Körnern, und zwar durchweg Hälften, vorhanden waren. Im ungünstigsten Falle, also bei den größten Korngrößen, kann demnach ein Fehler von 3 % auftreten. Bei kleineren Korngrößen dürfte er erheblich geringer sein. Aus dem bis auf etwa Erbsengröße zerquetschten Material wurden 50 g gemittelt. Die Aufbereitung des Anhydrits erfolgt am besten durch Kochen mit Ammonsulfat im Autoklaven. Beim Kochen unter Atmosphärendruck verflüchtigen sich die Ammoniumsake zu leicht. Da ein Autoklav nicht zur Verfügung stand, wurde behelfsmäßig in einem Walterkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler gekocht. Nach 3—4stündigem Kochen waren auch hier die Ergebnisse befriedigend. Die Tone wurden durch Kochen mit Kaliumkarbonat suspendiert, die Eisenüberzüge, sowie, soweit vorhanden, karbonatisches Bindemittel durch Kochen mit 7 % Salzsäure entfernt. Das Kochen wurde auch hier im Walterkolben mit Rückflußkühler vorgenommen. Das hatte den großen Vorteil,

daß das Aufbereitungsmittel nicht immer wieder erneuert zu werden brauchte und man beim Kochen mit Salzsäure nicht an den Abzug gebunden war.

Meist führte das Kochen mit Kaliumkarbonat nicht zur vollständigen Suspension der Tone. Infolgedessen wurde das Material nochmals in den Porzellanmörser gegeben und mit einer Reibekeule aus Gummi bearbeitet. Die runden Quarzkörner werden dabei nur gerollt, die meist blättrigen Tone hingegen zerrieben. Auch noch nicht ganz gelöste, sondern nur zermürbte Anhydritteilchen werden auf Grund ihrer geringen Härte mitzerkleinert. Allerdings geht diese nochmalige mechanische Aufbereitung sehr auf Kosten der stellenweise sehr zahlreichen Glimmer. Da diese jedoch auch bei der Korngrößenanalyse nur einen Unsicherheitsfaktor bilden, ist das eher ein Vorteil als ein Nachteil, denn es erstreckt sich nun die Korngrößenanalyse ausschließlich auf die die Sedimentation am besten veranschaulichenden Quarzkörner.

Die Zerlegung in die Korngrößenklassen: größer als 2 mm, 2 bis 1 mm, 1—0,5 mm erfolgte durch Sieben, die der Korngrößenklassen 0,5—0,2 mm durch Schlämmen im Orthschen Vorzylinder. Die Klasse unter 0,02 mm wurde abgeschlämmt und ihr Anteil aus dem Defizit der Summe der anderen gegen die Einwage bestimmt.

Die so gewonnenen Ergebnisse wiesen eine ganz gute Übereinstimmung auf, wie einige Parallelproben zeigten:

	2—1	1—0,5	0,5—0,2	0,2—0,02	unter 0,02
1.	0,6	9,3	22,7	30,6	36,8
1 a.	0,6	8,3	22,0	31,0	38,1
2.	—	0,4	19,2	54,0	26,4
2 a.	—	—	19,0	54,2	26,8

Die Abweichungen kommen nicht in Betracht, da sie nicht eine Größenordnung erreichen, die bei der Darstellung und Auswertung eine Rolle spielen könnte.

Die Darstellung der Ergebnisse erfolgte in der Korngrößentafel (Abb. 1). Auf der Ordinate sind die Abteilungen des Profils, auf der Abszisse die Prozentzahlen aufgetragen. Die erste Kurve, von links angefangen, gibt also an, wieviel Prozent der untersuchten Proben eine Korngröße über 2 mm haben. Die nächste, wieviel Prozent über 1 mm liegen usw. Der Abstand zwischen zwei Kurven gibt dann an, mit wieviel Prozent die von beiden eingeschlossene Korngrößenklasse am Aufbau des Systems beteiligt ist. Um den Wechsel der Korngröße mit anderen Kurven in Zusammenhang bringen zu können, war es

außerdem noch notwendig, eine Darstellungsform zu finden, die für jede Abteilung nur einen Punkt ergibt, der ihre Dispersität kennzeichnet. Geßner 1931 findet einen solchen Punkt, indem er den

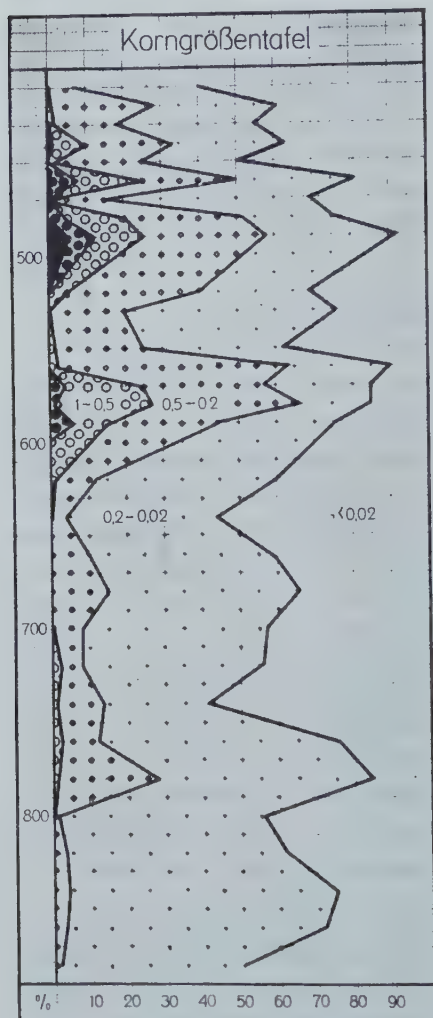


Abb. 1.

Schwerpunkt aller einzelnen Fraktionen und daraus den Schwerpunkt des ganzen Systems berechnet. Er verwendet zu diesem Zweck Ordinate und Abszisse des Schwerpunkts. Da auch der Wert der Abszisse allein einen guten Anhalt für die Verteilung der Korngrößen gibt, wurde eine Kurve der Abszissen der Schwerpunkte aller Abteilungen gezeichnet, die den Wechsel in der klastischen Sedimentation sehr gut wiedergibt, wie ein Vergleich mit der Korngrößentabelle zeigt (Abb. 4).

Der Kohlensäuregehalt des Materials wurde auf nassem Wege als Differenz bestimmt. Es wurde dazu folgende Apparatur benutzt:

In ein Wägegläschen von etwa 25 ccm Inhalt wurde ein flacher Gummistopfen mit zwei Durchbohrungen eingepaßt. Durch die eine Bohrung führte das Auslaufrohr eines Tropftrichters von ebenfalls 25 ccm Inhalt, in der anderen steckte ein Chlorcalciumrohr. Eine abgewogene Menge der Substanz wurde in das Wägeglas gebracht, der Trichter

mit etwa 20% Salzsäure gefüllt und die ganze Apparatur gewogen. Dann wurden etwa 10 ccm Salzsäure zur Substanz zugelassen, auf etwa 40° erwärmt, nach Aufhören der Gasentwicklung die noch vorhandene Kohlensäure durch Nachfließenlassen der restlichen Salzsäure vertrieben und wieder gewogen. Die Differenz gegen die erste Wägung

gibt den Kohlensäuregehalt. Da das Verfahren zur Ermittlung absoluter Werte zu ungenau war (Kalkspat $\pm 1\%$, Dolomit $\pm 3\%$) wurde nur durch genaues Einhalten von Temperatur und Zeit auf die Gewinnung brauchbarer Vergleichswerte geachtet.

III. Ergebnisse.

Das untersuchte Material stammt aus den Schichten zwischen Karneolhorizont (410 m) und Bröckelschiefer (890 m), umfaßt also den unteren und mittleren Buntsandstein. Die Grenze zwischen beiden möchte ich, wie es Hoppe 1932 für Blatt Sondershausen tat, auch hier mit dem Auftreten der ersten gröberen Schichten festlegen. Sie würde in unserem Profil dann etwa bei 620 m liegen.

1. Unterer Buntsandstein.

a) Materialtransport. Betrachten wir zuerst einmal den unteren Buntsandstein. Die Korngrößentabelle zeigt uns, daß in den seltensten Fällen Körner über 0,5 mm Durchmesser vorhanden sind. Auch der Anteil von 0,5—0,2 mm ist meist verhältnismäßig gering. Dagegen fällt die Menge der Fraktion von 0,2—0,02 mm auf, gegen die wiederum der Anteil der feinsten Fraktion unter 0,02 mm, die das detritische Material dieser Korngrößeklasse und das gesamte chemisch sedimentierte Material umfaßt, meist stark zurücktritt (Abb. 1). Dieses starke Hervortreten einer Korngrößeklasse erfordert ein wenig dichtes Medium als Transport- und damit auch als Sonderungsmittel. Denn je dichter das Medium ist, desto weniger kann auf dem Transport eine Sonderung eintreten, da die Absatzgeschwindigkeit mit steigender Dichte abnimmt, und infolgedessen ein Ausfallen während der Verfrachtung sehr erschwert wird. Hört der Transport auf, so muß der Dispersionsgrad des ausfallenden Materials ähnlich dem vor der Verfrachtung sein, nur das Allergrößte ist auf dem Wege ausgesondert worden. Ein weniger dichtes Medium reagiert wegen der geringeren inneren Reibung viel stärker auf Änderungen in der Transportgeschwindigkeit und wirkt infolgedessen stärker sondernd.

Als Transportmittel von geringer Dichte kennen wir den Wind. Klastisches Material kann durch den Wind auf zweierlei Weise befördert werden. Ein gewisser Teil, und zwar vom Feinsten bis zu einer Korngrößeklasse herauf, die der gerade herrschenden Windstärke entspricht, wird schwebend fortgetragen. Experimentelle Untersuchungen über das Verhältnis von Korngröße zu Windgeschwindigkeit von Sokolow 1894 ergaben folgende Werte:

Wind- geschwindigkeit in m/sec	Korn- durchmesser in mm	Wind- geschwindigkeit in m/sec	Korn- durchmesser in mm
4,5—6,7	0,25	9,8—11,4	1,0
6,7—8,4	0,5	11,4—13,0	1,5

Thoulet 1908 fand folgende Werte:

Wind- geschwindigkeit in m/sec	Korn- durchmesser in mm	Wind- geschwindigkeit in m/sec	Korn- durchmesser in mm
0,5	0,04	7	0,57
1	0,08	9	0,73
3	0,25	11	0,89
5	0,41	13	1,05

Von der reinen Bewegung in der Schwebel über eine hüpfende zur rollenden Bewegung als Dünenand sind sämtliche Übergänge vertreten. Ein Transport über weitere Strecken wird in den seltensten Fällen, was jedenfalls die gröberen Korngrößen angeht, tatsächlich in der Schwebel erfolgen. Legen wir nun für den Transport der Sande des unteren Buntsandsteins einmal die ungünstigeren Werte von Thoulet unter, so brauchen wir eine Windgeschwindigkeit von etwa 9—11 m/sec, um Körner der ermittelten Größe zu befördern. Das ist eine ganz normale Windgeschwindigkeit von Stärke 3 der Mohnschen Skala, die etwa der Stärke 6—7 nach der in der Schifffahrt gebräuchlichen Beaufortskala entspricht.

In gleicher Weise zeigt uns ein Vergleich der Korngrößendiagramme von Sanden aus dem unteren Buntsandstein der Bohrung mit denen rezenter Flugsande, daß keinerlei ungewöhnliche Windbedingungen angenommen zu werden brauchen (Abb. 2, 3). Die rezenten Sande sind bei Windstärke 5 (nach Beaufortskala) im Watt von Scharhörn bei Neuwerk gesammelt. Nicht nur der Dünenand, sondern sogar der Flugsand zeigt ein größeres Korn als die Sande der Bohrung. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß der Transportweg der Buntsandsteinsande ein erheblich weiterer gewesen ist, als der des rezenten Materials. Außerdem handelt es sich bei den fossilen Proben um Mittelungen aus einer Schichtmächtigkeit von 10 m. Während dieser Zeit können die verschiedensten Windgeschwindigkeiten geherrscht haben. Bei Windstille senkt sich dann auch der suspendierte Tonstaub nieder und trägt so zur Verfeinerung des Gesamtsediments bei. Die rezenten Proben sind jedoch nicht aus einem

längeren Zeitraum, sondern nur zur gleichen Zeit, also auch bei der gleichen Windstärke, aus einer größeren Fläche gemittelt.

b) Sedimentation. Die Proben zeigen durchweg anhydritisches Bindemittel. Wie die Analyse zeigt, ist seine Menge mit 5—7% konstant (Abb. 4). Die Menge des chemisch sedimentierten Anteils macht eine subaerische Ablagerung, trotz des äolischen Transports schon äußerst unwahrscheinlich. Denn die calciumsulfathaltige Lösung müßte nach der Ablagerung kapillar aufgesaugt sein und dann ihren Mineralgehalt ausgeschieden haben. Abgesehen davon, daß durch diese Ausscheidung undurchlässige Schichten entstanden wären, die ein Nachsaugen der Lösung verhindert hätten, wäre bei der beschränkten Zirkulationsmöglichkeit in dem teilweise äußerst tonigen Material eine derartige gleichbleibende Konzentration der Lösung höchst unwahrscheinlich.

Es wäre vielmehr zu erwarten, daß sich einzelne verfestigte Teile

bzw. sandhaltige Gipskristalle, ausgebildet hätten, wie es Walther 1894 aus den Dünen der transkaspischen Wüste beschreibt. Das Calciumsulfat des unteren Buntsandsteins ist aber in keinem Falle in hydratisierter Form vorhanden, wie durch zahlreiche Glühversuche festgestellt wurde. Es liegt vielmehr regelmäßig als Anhydrit vor. Die Bildung von Anhydrit statt Gips wird nach Fulda 1933 durch einen höheren Magnesiumionengehalt der Lösung wesentlich begünstigt. Verwitterungslösungen mit einem hohen Magnesiumsalzgehalt haben aber regelmäßig auch einen hohen Gehalt an Alkalisalzen, vornehmlich an Natriumchlorid. Dieser Natriumchloridgehalt macht durchschnittlich 70—90% der gelösten Substanz aus. Selbst wenn man annehmen wollte, daß die leichtlöslichen Magnesiumsalze (es dürfte sich vorwiegend um Magnesiumsulfat gehandelt haben) im Grundwasserstrom mit abtransportiert worden wären, müßte doch

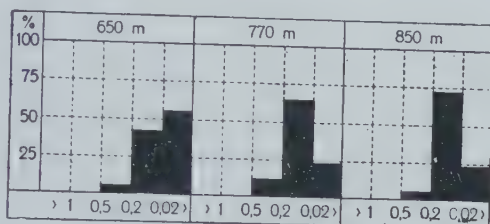


Abb. 2. Korngrößendiagramme von Sanden aus dem unteren Buntsandstein der Bohrung.

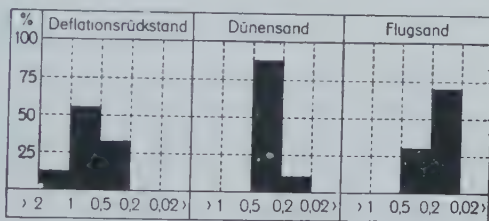


Abb. 3. Korngrößendiagramme gegenwärtiger Sande aus dem Flugsandgebiet des Elbwatts.

eine große Menge des erheblich schwerer löslichen Natriumchlorids mit ausgefallen sein.

Das Vorhandensein dieser leichtlöslichen Stoffe können wir noch

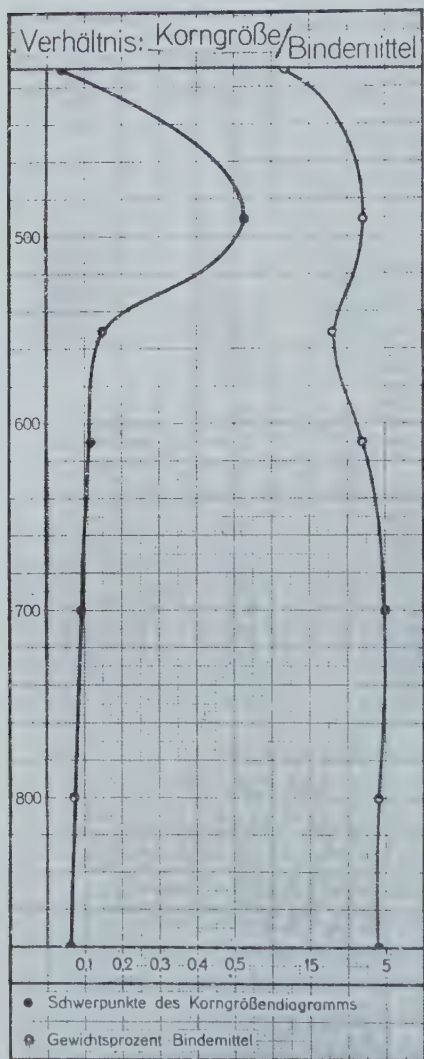


Abb. 4.

Nehmen wir einmal an, daß ein Meeresarm diesem Vorgang unterworfen wird. Das Ergebnis sehen wir im Zechstein: genau in der Reihenfolge ihrer Löslichkeit werden die einzelnen Komponenten nacheinander abgeschieden; das ist, wie wir schon sahen, im unteren

feststellen. Die Tone haben durchweg einen starken Salzgehalt. Bei längerem Liegen an der Luft blühen aus ihnen feine Kristallskelette aus, die eine bis zu 5 mm hohe Schicht bilden können. Daß nur die Tone und nicht auch die zwischenliegenden Sandsteine salzhaltig sind, läßt darauf schließen, daß das Salz aus einer Lösung adsorbiert worden ist. Denn wäre ein Ausfallen wegen Übersättigung der Lösung eingetreten, so wären auch die Sande salzhaltig. Die gehemmten Zirkulationsmöglichkeiten im Grundwasser würden wieder diese Entstehung unwahrscheinlich machen.

Wir müssen also das Vorhandensein von Oberflächenwasser annehmen und können sogar über die Art seines Auftretens Näheres sagen. Es besteht die Möglichkeit, daß eine marine, fluviatile oder lakustre Bildung vorliegt. Die vorhandene Lösung, ganz gleich in welcher Form sie auftrat, unterlag einer starken Eindampfung, die so weit ging, daß die Löslichkeit des Calciumsulfats unterschritten wurde.

Buntsandstein nicht der Fall, es ist vielmehr eine stets gleichbleibende Menge von Calciumsulfat vorhanden. Eine marine Bildung scheidet also ziemlich sicher aus.

Das Eindampfen einer lakustren Bildung würde ein ähnliches Bild geben; nur variiert durch die Möglichkeit, daß durch eine wechselnde Zusammensetzung der Zuflüsse eine etwas größere Verschiedenheit der Zusammensetzung ermöglicht würde. Es müßte aber, genau wie bei der marinen Sedimentation, das Natriumchlorid vorwiegen, da es den Hauptanteil der gelösten Substanz bildet. Ein gleichbleibender Calciumsulfatgehalt durch eine Schichtmächtigkeit von 270 m hindurch ist also hier unmöglich.

Wir stehen im unteren Buntsandstein vor der Tatsache, daß zwar die Karbonate, die in jeder Verwitterungslösung normalerweise vorhanden sind, schon ausgefallen sind, aber die Chloride und leichtlöslicheren Bestandteile noch nicht. Diese fraktionierte Sedimentation ist jedoch nur ermöglicht, wenn die sedimentierende Lösung, trotz ihrer Eindampfung, dauernd in gleicher Konzentration gehalten wird. Das setzt erstens einmal einen Zufluß voraus, zweitens aber auch einen Abfluß, denn die chloridhaltige Restlösung muß ja irgendwo bleiben. Damit wären die Voraussetzungen des fluviatilen Typus gegeben. Trotzdem kann von einer im eigentlichen Sinne fluviatilen Sedimentation nicht die Rede sein. Ein Flußnetz verlagert seine Läufe, und da nur in diesen eine Sedimentation stattfindet, müßte als Ergebnis der Ablagerung ein Schichtpaket vorliegen, in dem bindemittelreiche Schichten mit bindemittelarmen Schichten abwechseln. Der Absatz einer derartig gleichbleibenden Anhydritmenge wäre aber dann zum mindesten höchst unwahrscheinlich. Zudem spricht die Ablagerung von derartig viel tonigem Material auch nicht gerade für fluviatilen Absatz im eigentlichen Sinne, auch der zur Ausscheidung des Anhydrits nötige hohe Mg-Ionengehalt macht sie sehr unwahrscheinlich. Es ist viel eher anzunehmen, daß eine seeartige Erweiterung größeren Umfangs sämtliche randlichen Zuflüsse aufnahm.

Am Rande dieses Beckens haben wohl fluviatile und äolische Bildungen geherrscht. Randlich wurden auch die schwerstlöslichen Bestandteile als Calciumkarbonat abgeschieden. Heeger (1913) hat für Ostthüringen Dolomit und Kalzit als durchgehendes Bindemittel im unteren Buntsandstein nachgewiesen. Auch in den Erläuterungen zu Blatt Eschwege, Eisenach und anderen wird dolomitisches Bindemittel angeführt. Linck (1903) zeigt, daß aus einer calciumsulfathaltigen Lösung von annähernder Zusammensetzung des Meerwassers durch Zusatz von Natrium- oder Ammoniumkarbonat Calciumkarbonat niedergeschlagen wird. Die Modifikation dieses Calciumkarbonates ist Aragonit, und zwar scheidet er sich in den seltensten

Fällen in Einzelkristallen, sondern meist in Sphärolithen ab. Aragonit reagiert mit magnesiumsalzhaltigen Lösungen unter Bildung von Dolomit (Spangenberg 1913). Auf diese Weise dürfte auch die Entstehung der von Heeger beschriebenen Dolomitooide aus Ostthüringen zu erklären sein. Eine analoge Entstehung der Rogensteine des Südharzgebietes ist anzunehmen. Sobald der Mg-Ionengehalt zu gering war, fand keine Umwandlung des Aragonits in Dolomit mehr statt, er ging nur in die stabile Kalzitmodifikation über. Mehr nach dem Beckeninnern zu wird dann das Sulfat als Anhydrit ausgeschieden. Im ganzen Sedimentationsraum wurde jedoch nirgends eine Konzentration erreicht, wie sie zur Ausfällung des Natriumchlorids notwendig gewesen wäre. Nur durch die Tone wurde etwas adsorbiert, der Rest wurde weiter aus dem Becken heraushtransportiert.

Die Sedimentation der Tone kann hierbei sehr wohl zum großen Teil auf wässerigem Wege erfolgt sein, da ja ihre Verfrachtung als Trübe erfolgt und auch bei der im Becken notwendig geringen Strömungsgeschwindigkeit noch möglich war. Für die Sande ist das, außer den schon oben angeführten Gründen, unwahrscheinlich, da schon in einem mäßig großen Becken die Kraft der Strömung sich so vermindert, daß ein Transport von Sanden nicht möglich ist.

Derartige fraktionierte Sedimentation kennen wir auch rezent. Der Assalsee in Somaliland liegt tiefer als der Meeresspiegel, von dem er durch eine Landbarre getrennt ist. Am Innenabfall dieser Barre entspringen Quellen von reinem Meerwasser, die den See speisen. In den Bachbetten dieser Salzbäche scheiden sich Gipskrusten aus. Das Salz wird erst im See selber ausgeschieden (Fulda 1927). Als anderes Beispiel sei der Great Salt Lake mit seinen Zuflüssen angeführt (Clarke 1924). Es liegen hier zwar nicht Analysen des Sedimentes, sondern nur Wasseranalysen vor, doch lassen sich aus ihnen die Verhältnisse ohne weiteres ersehen.

Der Salzsee enthält:

Ca ⁺⁺	0,16	CO ₃ ^{''}	0,09
Mg ⁺⁺	2,76	SO ₄ ^{''}	6,68
Na ⁺	33,17	Cl [']	55,84

Einer seiner Zuflüsse, der Weber River, zeigt folgende Zusammensetzung seines Wassers:

Ca ⁺⁺	18,19	CO ₃ ^{''}	40,00
Mg ⁺⁺	6,27	SO ₄ ^{''}	9,25
Na ⁺	8,37	Cl [']	13,73

Ein anderer, der Jordan River:

Ca ⁺⁺	10,26	CO ₃ ^{''}	Spuren
Mg ⁺⁺	1,26	SO ₄ ^{''}	30,68
Na ⁺	23,04	Cl [']	34,76

Aus dem Weber River scheiden sich also bis zu seiner Einmündung in den Salzsee aus: fast alles Calcium und alle Kohlensäure, ziemlich viel Magnesium und Schwefelsäure. Es dürfte also zur Bildung von vorwiegend Kalk und Dolomit mit etwas Anhydrit bzw. Gips kommen, die sich im Flußbett abscheiden. Aus dem Jordan River sind die Karbonate bereits ausgefallen. Es herrscht sogar ein Unterschuß an Magnesium, im Gegensatz zum Seewasser. Bis zur Einmündung erfolgt noch die Ausscheidung des Calciumsulfates, wahrscheinlich als Gips.

Die Ausscheidung des gesamten Calciumsulfates als Anhydrit im unteren Buntsandstein läßt, ebenso wie der hohe Dolomitgehalt am Rande des Beckens, auf einen ungewöhnlich hohen Gehalt der Lösung an Magnesiumionen schließen. Es wäre, worauf schon Gevers 1927 hinwies, die Möglichkeit vorhanden, daß die basischen Gesteine der böhmischen Masse durch ihre Verwitterung für ihn sorgten. Wir wissen zwar nicht, ob die Diabase, die in erster Linie in Frage kommen, damals zutage lagen. Die Zusammensetzung der Buntsandsteinsande in den Randgebieten scheint mehr auf vorwiegend granitische Liefergebiete hinzudeuten. Artini 1913 wies jedoch schon darauf hin, daß im ariden Klima die basischen Mineralien anscheinend erheblich schneller der Verwitterung anheimfallen. Er zeigte, daß die Sande in Italienisch Somaliland, trotz ihrer Herkunft von basischen Eruptiven, im Verhältnis viel zu wenig Amphibole und Pyroxene enthielten. Da sie die Hauptträger des Magnesiums sind, wäre damit ein ziemlich hoher Magnesiumionengehalt der Verwitterungslösung gegeben. Dazu würde auch gut die oben erwähnte Dolomitisierung der Ooide in Ostthüringen und die kalzitische Ausbildung des Rogensteins stimmen, denn wir dürfen wohl ohne weiteres eine westliche Strömungsrichtung der Gewässer annehmen, da das Beckentiefste mit seinen Anhydritausscheidungen so weit westlich nach Mühlhausen-Treffurt zu liegt. Das Harzvorland mit seinen Rogensteinen wäre dann, mangels basischer Gesteine im Hinterland, von der Dolomitisierung nicht erfaßt worden. Das Zutageliegen von Diabasen zur Buntsandsteinzeit müßte allerdings erst noch nachgewiesen werden.

Während dieser chemischen Sedimentation wurde die klastische Komponente, wenigstens zum allergrößten Teil, in die Lösung und damit in das entstehende Sediment eingeweht. Diese Einbringung erfolgte z. T. als Flugsand, zum sehr großen Teil aber auch als Dünen sand. Das war möglich, weil weite Gebiete oft trocken lagen. Die Lage des Seespiegels war bedingt durch die Schnelligkeit der Senkung und damit das Fassungsvermögen des Beckens und die Menge des eingeführten klastischen Sedimentes. Ist das Fassungsvermögen größer, so wird sich vom Zentrum nach den Rändern zu der See-

spiegel ausbreiten. Ist die Sedimentation größer, so wird er sich verflachen und stellenweise, besonders randlich, trockengelegt werden. Wir können uns die Verhältnisse vielleicht ähnlich vorstellen, wie sie Rohlf's 1868 vom Ostufer des Tschadsees beschreibt. Das Ufer fällt mit mäßiger Neigung zum See ein und wird durch annähernd Nord-Süd verlaufende Dünenketten mit westlicher Bewegungsrichtung überwandert. Steigt nun der Seespiegel — daß beim Tschadsee die Regenzeit und keine Senkungstendenz des Beckens die Ursache ist, ist für die Erscheinung gleichgültig —, so werden die vorderen Dünenketten überflutet, die nächstfolgenden noch umspült und erst die fernerliegenden bleiben auf dem neuen Ufer außerhalb des Wassers.

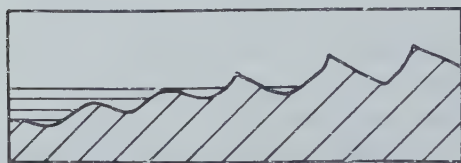


Abb. 5. Überflutung von Dünenketten bei steigendem Wasserspiegel.

Auf diese Weise kommt vom Wind transportierter Dünen sand in ein vom Wasser gebildetes Sediment, allerdings nicht ohne erhebliche Umlagerung.

c) Strukturen. Derartige Umlagerungsstrukturen sind uns auch fossil erhalten. Wird z. B. der

Fuß einer Düne durchfeuchtet, so kommt sie, im Bestreben den flacheren Böschungswinkel des nassen Sandes anzunehmen, ins Rutschen. Die feuchten Schichten haben einen starken Zusammenhang, die Schichtung kann sich erhalten. Kommen nun Teile der geschichteten Düne auf nassen tonigen Untergrund, so gleiten sie schneller ab, reißen sich am Hinterende vom ursprünglichen Schichtverband los und kommen erst zum Halten, wenn das Gefälle aufhört, oder sie auf irgendeinen Widerstand stoßen. In diesem Falle biegt sich der Schichtkopf auf und wird nach rückwärts gefaltet. Diesen oder einen zum mindesten sehr ähnlichen Vorgang sehen wir in Taf. III Fig. 1 erhalten.

Ein anderer Beweis für die Wirkung fließenden Wassers ist in Taf. III Fig. 2 zu sehen. Ein waagrecht geschichteter Sandkomplex ist durch Erosion stark abgetragen worden. Durch Auflagerung eines Tongerölles ist ein Teil vor der Abtragung bewahrt worden. Das Wasser glitt darüber hin, da keine Angriffsfläche mehr vorhanden war, und konnte nur hinter dem Geröll ein kleines Strudeloch bilden. Die Strömungsgeschwindigkeit muß eine außerordentlich geringe gewesen sein, wenn noch derartige längliche Gerölle des, trotz seines Anhydritgehaltes doch sehr weichen Tones, ohne zerstört zu werden, befördert werden konnten. Auf jeden Fall wäre diese Strömung nicht imstande gewesen, Sand über eine größere Strecke, etwa vom Rande her ins Innere, zu transportieren. Es hat sich vielleicht um kleine Wasser-

stauungen hinter Dünen oder in kleinen Becken gehandelt, die sich dann plötzlich erst als kleine Überflutung und dann als sandiger Schlammstrom eine kurze Strecke weit ergossen. Dafür spricht auch der Umstand, daß die Korngröße zur Geröllbildung oder gar zur Größe der Gerölle in keinerlei Beziehung steht. Die Strömung konnte also keinerlei Auslese in der Korngröße vornehmen, sondern lagerte nur das äolische Material nochmals um. Nur die Größe der autochthonen Tongerölle wurde durch die Stärke der Strömung bestimmt.

d) Fossilien. An Fossilien sind massenhaft Estherien vorhanden. Ihr fast durchgehendes Vorkommen zeigt, daß eine Trockenlegung des Gesamtbeckens wahrscheinlich in keinem Falle erfolgt ist. Vielmehr scheint, wenn an einer Stelle infolge Zuschüttung eine Trockenlegung erfolgte, der See samt seinen Lebewesen gewandert zu sein, um bei weiteren Niveauänderungen wieder zurückzukehren. Ein völliges Aussterben der Estherien erfolgte erst ganz gegen Ende des unteren Buntsandsteins durch Übersalzung des Wassers. Wir erkennen diese Übersalzung am Auftreten eines Sandsteins mit salzigem Bindemittel. Es muß hier, vielleicht durch Unterbrechung des Abflusses, zu einer weitergehenden Eindampfung gekommen sein, denn wir sehen, daß das Salz nicht mehr nur von den Tonen adsorbiert worden ist, sondern sogar als Bindemittel der Sandsteine ausfiel.

Dieser Sandstein fiel, als er aus der Bohrung kam, durch nichts gegen die sonstigen Sandsteine mit anhydritischem Bindemittel auf. Es war ein dunkelroter, harter Sandstein mit bis 1 cm großen, scharf abgesetzten weißen Flecken. Nachdem er 2 Tage an der Luft gelegen hatte, begannen von ihm konzentrische Schalen abzuplatzen. Nach dem Abfallen der Schalen blieben die weißen Flecken als harte runde Kugeln zurück. Es zeigte sich, daß sie aus Anhydrit bestanden. Es wird sich um die letzten Reste des gelösten Calciumsulfats gehandelt haben, die, durch die klastische Sedimentation beeinflußt, als kugelförmige Körper in das Steinsalzbindemittel hinein ausfielen.

Vor dem Auftreten dieses Salzsandsteins schwillt das Auftreten der Estherien auf den Schichtflächen sehr stark an. Der Salzgehalt wird hier selbst diesen euryhalinen Tieren zu hoch gewesen sein, der gesamte Inhalt des Seebeckens starb aus, und Unmengen toter Estherien bedeckten den Seegrund. Oberhalb des Salzsandsteins treten dann die ersten grobkörnigen Sandsteine auf.

2. Der mittlere Buntsandstein.

a) Materialtransport. Schon aus der Korngrößentafel (Abb. 1 S. 424) sehen wir, daß im mittleren Buntsandstein erheblich andere Verhältnisse herrschten. Es treten bedeutend gröbere Sande auf, stellenweise mit Körnern über 2 mm Durchmesser. Auch die Korn-

größendiagramme zeigen eine wesentlich andere Zusammensetzung. Da mehr Korngrößenklassen vertreten sind, als im unteren Buntsandstein, liegt auch kein so ausgesprochenes Maximum bei einer der Korngrößenklassen vor. Das läßt nach den vorhin ausgeführten Beziehungen zwischen Transportmittel und Sonderung auf ein dichteres transportierendes Medium schließen (Abb. 6, 7). Als Beispiele für rezente Flußsande mögen ein Sand aus einer diluvialen Saaleterrasse

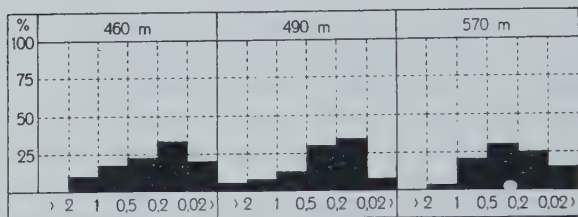


Abb. 6. Korngrößendiagramme von Sanden aus dem mittleren Buntsandstein der Bohrung.

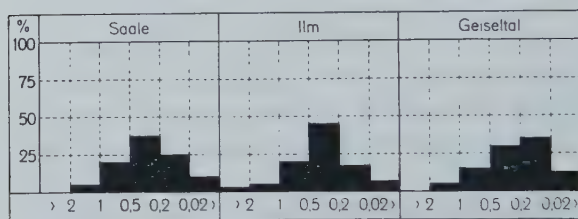


Abb. 7. Korngrößendiagramme gegenwärtiger Flußsande.

von Göschwitz bei Jena und ein Ilmsand von Meltingen angeführt sein. Auch die unzweifelhaft fluvial transportierten Sande des Hangendtertiärs aus dem Geiseltal zeigen eine ganz ähnliche Zusammensetzung. Die Beteiligung der einzelnen Korngrößeklassen läßt also auf einen vorwiegend fluvialen Transport des Materials schließen.

b) Sedimentation. Im oberen Teil des mittleren Buntsandsteins, etwa bei 420 m, tritt wieder ein auffälliges Feinkörnigerwerden des Materials ein. Man könnte annehmen, daß damit eine Rückkehr zum Sedimentationstypus des unteren Buntsandsteins verbunden wäre. Daß das jedoch nicht der Fall ist, zeigt die Abb. 8 (Verhältnis von chemischer und klastischer Sedimentation). Wir können im gesamten mittleren Buntsandstein eine deutliche Gesetzmäßigkeit zwischen beiden feststellen; je feinkörniger die klastische Sedimentation ist, desto mehr tritt die chemische hervor (s. Abb. 4 S. 428). Im unteren Buntsandstein war das, wie wir schon sahen, nicht der Fall. Der Körnungsgrad ist also bei 410 m annähernd der gleiche wie bei 800 m. Doch während bei 800 m der Anteil der chemischen Sedimentation, bezogen auf die Gesamtmenge, nur 6% beträgt, beträgt er bei 410 m 19%. Auch in der stofflichen Zusammensetzung des chemisch sedimentierten Materials sind Veränderungen eingetreten.

Fielen noch im unteren Buntsandstein nur Sulfate aus, so haben wir jetzt eine ziemlich erhebliche Beteiligung karbonatischer Salze. Und zwar steigt der Karbonatgehalt im Verhältnis zum gesamten chemisch sedimentierten Material jedesmal mit Zunehmen der Korngröße an (Abb. 8).

Ein stärkerer Karbonatgehalt kann hervorgerufen werden durch Steigerung der Zuflußmenge. Dadurch wird die Konzentration der Lösung herabgesetzt, das Ausfallen der Sulfate unmöglich gemacht und die Ausfällung der Karbonate im zentralen Teil des Beckens bewirkt, die sonst schon weiter randlich ausgefallen wären. Die gleiche Wirkung, nämlich eine Steigerung des Karbonatgehaltes, ruft auch eine stärkere Senkung des Beckeninnern hervor. Die Strömungsgeschwindigkeit wird dadurch stärker, die Verdunstung aber eingeschränkt und es gelangt gleichfalls eine weniger konzentrierte Lösung in das Beckeninnere. Welcher von beiden Faktoren im mittleren Buntsandstein zutreffend war, läßt sich nicht entscheiden, da auch die Zusammensetzung der klastischen Komponente keine Auskunft zu geben vermag. Denn sowohl eine Zunahme der Wassermenge, wie auch eine Steigerung des Gefälles führen zum Transport größerer Materials.

Der Abfluß des unteren Buntsandsteins war jedoch immer noch vorhanden, es fand jetzt nur, statt des Abtransportes der Chloride, auch ein Abtransport eines großen Teiles der Sulfate statt. Wir haben also die Verhältnisse, die früher nur weiter randlich herrschten, auch im Beckeninneren.

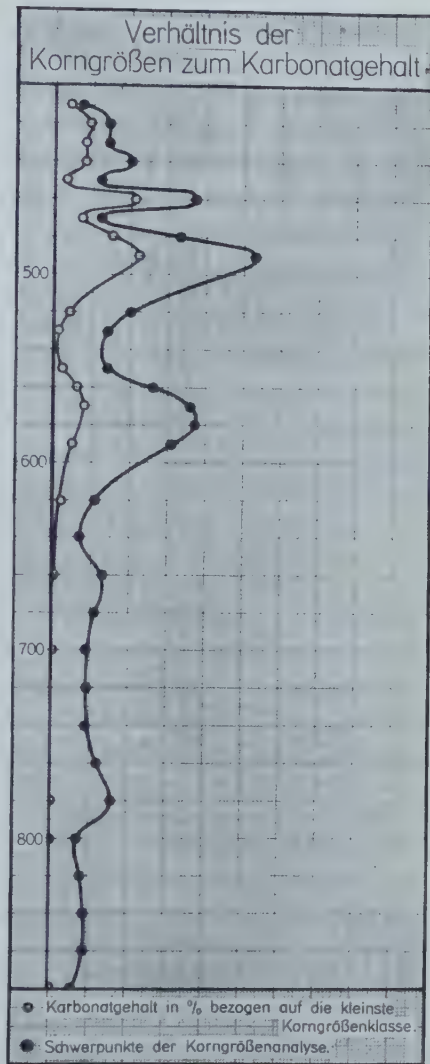


Abb. 8.

Die obersten 90 m zeigen einen äußerst unruhigen Sedimentationsverlauf. Es ist höchst unwahrscheinlich, daß dafür plötzliche Stillstandsmomente in der allgemeinen Senkungstendenz verantwortlich gemacht werden können, denn unter Weglassen der Minima an Korngröße und Karbonatgehalt ergibt sich ein ausgesprochen regelmäßiger Verlauf der Kurve und damit der Senkung. Sie nimmt allmählich ab. Die störenden Minima können davon herrühren, daß zu der Zeit, als ihr Material sedimentiert wurde, der Punkt, aus dem es entnommen wurde, außerhalb der Hauptströmungsrichtung im Becken innerhalb ruhigeren Wassers lag. Dort wurde dann wegen der Verlangsamung der Fließgeschwindigkeit auch das feinere klastische Material, sowie ein größerer Teil des Calciumsulfates gefällt. Genauerer läßt sich jedoch vorläufig hierüber noch nicht sagen.

Durch die Abnahme der Senkungstendenz gegen Ende des mittleren Buntsandsteins wird weniger klastisches Material gefördert. Da immer noch die chemische Komponente in gleichbleibender Stärke ausfiel, muß jedoch die Zufuhr an Lösung auch annähernd die gleiche geblieben sein. Man darf daher annehmen, daß für die Menge des klastisch sedimentierten Materials nicht so sehr die Menge des Zuflusses, als das Gefälle verantwortlich war. Außerdem muß hier der Transport durch Wind, der die gesamte Zeit über stattgefunden haben wird, aber durch die viel hervorstechendere fluviatile Verfrachtung vollkommen überdeckt wurde, wieder sehr in den Vordergrund getreten sein (Soergel 1925, 1928).

In den obersten fast reinen Anhydritschichten finden wir grobknaurige Schlieren von dunkelrotem Karneol und daneben derbe Massen von Pyrit. Schon in den vorhergehenden 30 m macht sich ein starker Gehalt an feinverteiltem Sulfid durch starken Schwefelwasserstoffgeruch beim Auflösen des Karbonataufschlusses in Salzsäure bemerkbar.

Die Kieselsäure dürfte vom Festland als Sol eingeschwemmt worden sein. Eine nachträgliche Verkieselung, wie sie Hoppe 1925 annimmt, ist hier vollkommen ausgeschlossen. Ebenso dürfte der Pyrit aus der eisensalzhaltigen Lösung durch Reduktion ausgefällt sein (Harrassowitz 1922). Die Reduktion wird allerdings in diesem Falle wohl eher durch organische Stoffe als durch Bakterien erfolgt sein. Daß solche organischen Stoffe und damit auch ihre Verwesungsrückstände vorhanden waren, zeigen Mägdefrau 1930 und Soergel 1928.

Das Vorhandensein von Süßwasser, wie es Soergel für die Gegend von Bad Berka nachgewiesen hat, mutet zuerst eigenartig an. Doch sagt er selber schon, es könne sich bei den von ihm beschriebenen Tümpeln um Regenwasseransammlungen gehandelt haben, die

durch die direkt unterlagernde Tonschicht vorm Versickern bewahrt worden seien. Gleichzeitig wurden sie aber auch durch diese Tonschicht vorm Versalzen bewahrt, denn die Zirkulationsmöglichkeit war gehemmt, das Wasser mußte sich in seiner ursprünglichen Zusammensetzung erhalten. Dadurch ist es auch erklärlich, daß in diesen Tümpeln ein so reichhaltiges Leben enthalten war, während zur gleichen Zeit in den Tonen, die den Anhydriten zwischenlagern, keinerlei Lebensspuren erhalten sind. Da zahlreiche Rippelmarken und Regentropfeneindrücke vorhanden sind, hätte trotz des beschränkten Raumes des Bohrprofils einmal eine Spur von Lebewesen gefunden werden müssen, falls sie vorhanden gewesen wäre.

c) Strukturen. Die Strukturen sind im Gegensatz zum unteren Buntsandstein weniger wirr. Die Tonschichten sind nur noch selten in Geröllzonen aufgelöst, sondern bilden geschlossene Schichten. Trockenrisse sind weniger häufig, aber noch vorhanden, dagegen findet man viele Rippelmarken und Fließspuren. Die Sandsteine bilden oft einheitliche, mehrere Meter mächtige Schichten ohne Tonzwischenlagen. Im allgemeinen fällt eine Hellerfärbung der Sandsteine, wie auch der Tone auf. Wir können daraus entnehmen, daß das einmal abgelagerte Material weniger oft umgelagert wurde und im großen ganzen überhaupt eine schnellere Sedimentation erfolgte.

Paläographische Angaben vermag diese Arbeit, da sie nicht regional angelegt ist, nicht zu machen. Über die Paläogeographie des Thüringer Beckens wird die von Gerhard Richter für dies Jahr angekündigte Arbeit nähere Aufschlüsse geben.

3. Stratigraphische Fragen.

Auf eine stratigraphische Gliederung wurde hier verzichtet. Schon Naumann 1907 stellte in den Erläuterungen zu Blatt Treffurt fest, daß der Chirotheriensandstein dort äußerst verschieden entwickelt sei. Teilweise gehe er ohne scharfe Grenzen aus dem mittleren Buntsandstein hervor, stellenweise gehe er direkt in den Rötgips über. Naumann erörtert hierbei auch die Frage, ob die Gipsführung des Chirotheriumsandsteins eine ursprüngliche sei, oder aus dem überliegenden Rötgips abgewandert sei. Wir wissen jetzt, wie die Verhältnisse liegen und erkennen daraus, daß eine einheitliche Stratigraphie in Bildungen wie dem Buntsandstein erst möglich ist, wenn über die Genese und ungefähre Paläogeographie einige Klarheit herrscht. Daß natürlich vorher die Aufstellung einer Schichtenfolge ausgesprochen zum Zwecke des Kartierens, notwendig ist, ist klar. Nur sollte man sich hüten, Gesetzmäßigkeiten, die für einen bestimmten Bezirk gelten, schlechthin als Gesetzmäßigkeiten der betreffenden Schichtserie festzulegen. Gevers 1927 und Kautzsch 1933 stellten

am Nordwestrand der böhmischen Masse die gleiche Schwierigkeit in der Gliederung fest und auch frühere Autoren wiesen darauf hin. Ehe also über die Gesamtstratigraphie des Buntsandsteins etwas gesagt werden kann, müssen noch gründliche fazieskundliche Untersuchungen erfolgen. Aus den bisherigen Ergebnissen sieht man, daß die einzige, nicht nur örtlich bedingte, sondern durch einen allgemeinen Wechsel der Ablagerungsbedingungen hervorgerufene stratigraphische Grenze die zwischen unterem und mittlerem Buntsandstein ist.

IV. Zusammensetzung.

1. Es wird eine bequeme Aufschlußmethode für Sandsteine mit anhydritischem Bindemittel beschrieben.
2. Die Korngrößenanalysen der Sande des unteren Buntsandsteins ergeben einen Materialtransport durch Wind, die der Sande des mittleren Buntsandsteins einen Transport durch Wasser.
3. Die Ablagerung erfolgte in stark salzhaltigem, magnesiumionenreichem Wasser.
4. Das Seebecken, in dem die Ablagerung vor sich ging, war kein Endsee, sondern besaß einen Abfluß.
5. Eine korrespondierende Verbindung mit dem Meere bestand nicht.
6. Die Zuflüsse waren im mittleren Buntsandstein stärker, als im unteren.
7. Das Material wurde, besonders im unteren Buntsandstein, vielfach umgelagert.
8. Langperiodische Schwankungen der Korngrößenzusammensetzung deuten auf Senkungserscheinungen im Becken, kurzperiodische auf Verlagerung der Strömungsrichtung.
9. Es wird die Unmöglichkeit einer stratigraphischen Gliederung des Buntsandsteins ohne eingehende Faziesstudien gezeigt.
10. Faziesbeständig sind nur die Karneollagen des thüringischen Chirotheriensandsteins.

V. Anhang: Profil der Bohrung Langensalza 2.

- 413,0
 —415,2 Schnelle Wechsellagerung von blättrigbrechendem, grauem, stellenweise leicht sandigem Anhydrit mit rötlichen reinen Anhydritknollen und Linsen in grünlichgrauem, selten rötlichem Ton. Der Ton ist an der Basis leicht sandig und zeigt mäßige Kreuzschichtung.
- 415,7 Dunkelgrauer dichter Anhydrit mit Karneolknollen und Flasern, sowie stellenweise Pyrit.
- 416,3 Heller leicht sandiger Anhydrit, an der Basis Aufarbeitungslage mit Tongeröllern und Geröllern des unterlagernden Anhydrits.

- 416,5 Dichter, durchscheinender, rötlicher Anhydrit.
- 416,7 Karneolbank in grünlichgrauem Anhydrit, der nach unten sandiger wird und an der Basis Anhydritgerölle des gleichen Materials führt.
- 418,4 Schnelle Wechsellagerung von hellgrauem bis dunkelgraugrünem Anhydrit mit grüngrauem, schwach biotitführendem Ton. Die Tonbänkchen keilen vielfach aus und sind oft nur durch die Spaltbarkeit des Gesteins bemerkbar.
- 419,6 Zu den grüngrauen Tönen treten untergeordnet rote Töne. Der Biotitgehalt nimmt zu. Der Anhydrit wird sandig, in starken sandigen Partien zeigt sich Kreuzschichtung.
- 421,0 An Stelle der sandig anhydritischen Einlagerungen zwischen den Tönen treten anhydritische Sandsteine, deren Bindemittel jedoch stellenweise vorwiegen kann. Die Töne sind stark verruscht.
- 422,3 Die Schichtung der tonigen Zwischenlagen wird ausgeprägter. Gute Spaltbarkeit nach den eingelagerten Biotitplättchen.
- 423,3 Die Töne werden wieder massig; in ihnen stellen sich Putzen aus grauem bis rötlichem durchscheinenden Anhydrit von maximal 2 cm Durchm. ein. Im Inneren dieser Putzen befinden sich gut ausgebildete, wasserklare Anhydritkristalle.
- 423,5 Zwischen die Töne schieben sich Lagen von fleischrotem, grobspätigem Anhydrit ein.
- 424,5 Die Wechsellagerung von meist schräggeschichtetem grauem, anhydritischem Sandstein mit grüngrauen bis rötlichen Tönen hält an. Sind die Töne geschichtet, so führen sie viel Biotit und spalten gut; sind sie ungeschichtet, enthalten sie die oben beschriebenen Anhydritputzen. Nur in seltenen Fällen finden sich jedoch in diesen die durchsichtigen Anhydritkristalle.
- 428,0 Kernverlust.
- 431,6 Gutgeschichtete, vorwiegend rote, seltener grünliche Töne mit wechselndem Biotitgehalt, wechsellagernd mit Sandstein mit anhydritischem Bindemittel. Die Sandsteinpartien spalten ebenfalls gut und sind stellenweise von zahlreichen dünnen, linsenförmig auskeilenden Schichten von grünlichem Ton durchzogen.
- 433,3 Die Töne sind auffallend glimmerarm. Der Sandstein hat einen derartig starken Natriumchloridgehalt, daß er meist stark korrodiert aus dem Bohrloch kommt und leicht zerbröckelt. Der Salzgeschmack nimmt nach unten hin merklich ab, das Gestein wird fester. Der Sandstein weist eine deutliche parallele Schrägschichtung auf.
- 434,1 Starker Biotitgehalt der Töne und vollkommenes Aussetzen der schon bei 430 äußerst seltenen kristallführenden Putzen.
- 436,5 Der Anhydritgehalt der Sandsteine nimmt merklich ab, die meist roten Töne wiegen im allgemeinen vor dem Sandstein vor und weisen vielfach Regentropfeneindrücke auf.
- 437,0 Graue Sandsteine mit starker Schrägschichtung mit Tongeröllchen auf den Schichtflächen und grobkristallinem Anhydritbindemittel.
- 438,7 Zuoberst stark verruschte, nahezu glimmerfreie rote Töne, nach unten sandiger werdend und endlich in rote Sandsteine mit aufgehellten bis hellgrauen kugelförmigen Flecken übergehend.
- 439,8 Rote Letten mit Regentropfeneindrücken, unterlagert von grauen; teilweise schräggeschichteten Sandsteinen.
- 441,7 Wechsellagerung von grauen Sandsteinen mit roten Tönen. Die Sandsteine sind gegen die Töne nicht scharf abgesetzt, sondern gehen all-

mählich über. Die Tone hingegen sind verhältnismäßig scharf abgesetzt, doch hat der Sandstein meist an der Basis noch eine rötliche Färbung. Die Tone sind glimmerreich.

- 443,8 Weiterhin Wechsellagerung von vorwiegend roten, glimmerarmen Tonen mit meist hellgrauen Sandsteinen. In den Tonen schlierige Sandpartien, in den Sandsteinen Tongerölle und Knauern von andersfarbigem, jedoch ebenfalls weiß bis graugrünem Sandstein. Die Tongerölle haben, soweit sie rot sind, eine fahlgrüne Randzone.
- 444,3 Vorwiegend wagerecht geschichtete graue Sandsteine mit grünen glimmerhaltigen Tonen. Das Material ist nicht fleckig und weist keinerlei Ton- oder Sandsteingerölle auf.
- 446,5 Graue Sandsteine mit Tonknauern und Aufhellungen, meist schräggeschichtet, nach unten hin äußerst grob werdend, dazwischen massige, rote glimmerarme Tone.
- 449,7 Die Tone werden im allgemeinen sandiger, es treten auch vereinzelt rote Sandsteine auf, der graue Sandstein hat oft einen schwärzlichen Farbton. Die Schrägschichtung tritt vorwiegend bei den grauen Sandsteinen auf.
- 450,7 Häufung des roten Sandsteins durch Ersatz des roten Tones, so daß die roten Sandsteine einen erheblichen Tongehalt im Gegensatz zu den grauen aufweisen.
- 452,0 Die Farbunterschiede der Sandsteine gleichen sich mehr und mehr an, an der Basis tritt nur noch eine Sorte von blaßrotem Sandstein auf. Die Tone treten sehr stark zurück und sind fast immer äußerst sandig. Meist haben sie nur geringen Glimmergehalt.
- 454,4 Feinkörniger roter, sehr toniger Sandstein mit vereinzelt Bleichflecken.
- 457,0 Feinkörnige Sandsteine, die ein grobspätiges Bindemittel von wasserklarem Anhydrit besitzen. Die Körnigkeit wechselt rasch, es handelt sich meist nur um Schichten von wenigen Zentimetern Stärke, die durch feinkörnige und tonige Sedimente getrennt sind. Je größer das Korn, desto ausgesprochener grobkristallin ist meist das Bindemittel.
- 458,2 Stark tonig bei wechselnder Färbung, in grünlichen Tonputzen oft gelblich bis rötliche Anhydritaggregate von maximal 1 cm Durchmesser.
- 462,1 Es wiederholt sich mehrfach folgender Ablauf: rote, stark glimmerhaltige Tone gehen in glimmerhaltige Sandsteine über, die nach unten glimmerfrei werden und sich dann aufhellen. An der Basis weiße Sandsteine. Die einzelnen Zyklen erstrecken sich über höchstens 50 cm.
- 463,3 Das Korn wird erheblich gröber, es fällt die geringe Trennung nach Korngrößen auf. Von Ton bis Grobsand sind sämtliche Größen in derselben Schicht vertreten. Allerdings kann man feststellen, daß die maximale Korngröße langsam anschwillt und dann ruckartig abnimmt. Fast durchweg herrscht auch in den größten Partien die rote Farbe vor.
- 464,5 Anhydritischer sehr feinkörniger Sandstein, übergehend in sandig-Tone und feine Sandsteine von violetttrötlicher Farbe.
- 468,8 In 3—4 cm starken Lagern wechseln rote Tone mit roten und weißen feinkörnigen Sandsteinen. Das Verhältnis weißer Sandsteine zu roten Sandsteinen zu rotem Ton ist etwa 1 : 2 : 2. Vereinzelt weist der rote Sandstein Aufhellungen und Bleichungsflecken auf, ebenso sind sämtliche Übergänge zwischen weiß und rot vertreten.
- 473,0 Rote Tone und rote feinkörnige Sandsteine in papierdünner Wechsellagerung, übergehend durch Unschärfwerden der Grenzen in roten

sandigen Ton. Nach der Basis zu nimmt der Tongehalt ab, die Sandsteine werden blaßrot und sind durch unregelmäßige, nie scharf umgrenzte, weiße Flecken weiter aufgehell. Rote Tone, soweit vorhanden, ohne Glimmergehalt; grüne Tone mit großen, gut erhaltenen Glimmerblättchen.

- 475,8 Stetiger Wechsel von rotem Ton, rotem Sandstein und hellem feinkörnigem Sandstein. Starkes Vorwiegen des roten Materials.
- 479,1 Die Tone treten fast völlig zurück, nach anfänglich fleckigem Übergang.
- 480,5 Sehr weiche rote, anfangs durch starken Biotitgehalt fast violett gefärbte Tone gehen in feinkörnige rote Sandsteine über. Die Farbe hellt sich auf, das Material wird grobkörniger und weist kristallines Bindemittel auf.
- 482,8 Tonige und feinsandige Schichten mit und ohne Glimmergehalt in enger, unregelmäßig geschichteter Wechsellagerung, oft auch schlierig ineinander übergehend.
- 486,4 Der Sandstein wird gröber, die Tone sind nicht mehr in Schichten eingelagert, sondern treten als Bindemittel auf. Jede Sonderung nach der Korngröße fehlt. Stellenweise kommen Tongerölle vor, in denen oft derbe Massen von Anhydrit auftreten.
- 490,0 Es wiederholt sich mehrfach der Übergang von rotem, glimmerhaltigem Ton über glimmerfreien Ton und feinkörnigen Sandstein zu grobkörnigem Sandstein, in wechselnder Stärke, doch ist vielfach auch die Abfolge gestört, das Material sehr dünn und wir durcheinander gerührt.
- 493,2 Die oben beschriebene Wechsellagerung setzt sich weiter in geringen Mächtigkeiten fort, doch ist ein Zunehmen der maximalen Korngröße nach unten hin festzustellen. An der Basis findet sich eine fast konglomeratische Schicht, von der 30% eine Korngröße über 2 mm Durchmesser haben.
- 496,3 Eine gleiche Abfolge beginnt nochmals, erreicht aber bis zum Einsetzen des Kernverlustes nicht die gleiche Grobkörnigkeit wie die vorige.
- 522,0 Kernverlust.
- 528,5 Feinkörnige, hell bis dunkelrote Sandsteine, sehr tonig und durchsetzt von massigen Tonschichten, die bis zu 10 cm Mächtigkeit erreichen. Die Schichtung ist meist nicht sehr ausgesprochen.
- 540,0 Rötlichgraue bis graue, feinkörnige Sandsteine, von ebenso gefärbtem Ton durchsetzt, vielfach schräggeschichtet und große Tongerölle aufweisend, in denen wieder häufig Anhydritknollen zu finden sind. Nach der Basis zu herrschen die Tone vor, sind aber von gekröseartig eingelagerten Sandsteinen durchsetzt.
- 542,8 Tone und feinkörnige Sandsteine in ungemein rascher Wechsellagerung im lebhaftesten Farbenspiel. Vom schwärzlichen Violett der glimmerhaltigen Tone über rote und rötliche bis-weiße Tönungen der Sandsteine bis zum graugrün der Tone in oft unregelmäßiger Schichtung, so daß stellenweise ein marmoriertes Aussehen hervorgerufen wird.
- 551,2 Kernverlust.
- 555,1 Papierdünne Schichten von stark glimmerhaltigem Ton gehen unter Abnahme des Glimmergehaltes in derbe, bröcklichbrechende, rotgraue Tone mit vereinzelt Anhydritputzen über, vielfach unterbrochen von eingelagerten, wenig mächtigen, roten, feinkörnigen Sandsteinen in Schrägschichtung.
- 559,9 Ebenflächig wechsellagernde Schichten von rotem, glimmerhaltigem Ton mit rotem feinkörnigem Sandstein. Die Dicke der Schichten

- wechselt mehrfach von wenigen Millimetern bis zu mehreren Zentimetern.
- 563,8 Zurücktreten der Tone. Sandsteine mehrere Dezimeter ohne Tonlagen. Beschaffenheit des Materials ist noch die gleiche.
 - 566,0 Bei weiterhin gleichbleibendem Material scharfer Farbumschlag in weiß bzw. graugrün.
 - 573,4 Dunkelroter feinkörniger Sandstein, stellenweise unter starker Schrägschichtung etwas aufhellend, durchsetzt von rötlichgrauen, oft stark schlierigen Tonen, die jedoch im allgemeinen stark zurücktreten.
 - 580,7 Gleichmäßig dunkelrote Sandsteine, mittel- bis grobkörnig, nach unten hin etwas aufhellend, starkes Zurücktreten der Tone und damit auch Wegfall der Schichtung.
 - 581,9 Kernverlust.
 - 585,4 Schräggeschichtete, fein- bis mittelkörnige Sandsteine, stellenweise nur leicht schräggeschichtet, unter Verlust der Schichtung übergehend in etwas helleren und gröberen Sandstein.
 - 587,7 Durch Tonlagen wird wieder eine Schichtung hervorgerufen; die Tonlagen sind anfänglich bis 2 cm stark, nehmen aber nach unten hin ab, der Sandstein wird feinkörniger und heller, durch starken Glimmergehalt wird ein grauvioletter Ton hervorgerufen.
 - 589,0 Hochroter, mittelkörniger Sandstein mit salzigem Bindemittel mit Kugeln bis zu 2 cm Durchmesser mit anhydritischem Bindemittel. An der Luft zerfällt das Material binnen kurzem, es bleiben Anhydritkugeln in losem rotem Sand über. Nach unten Abnahme des Salzgehaltes und Auftreten starker Schrägschichtung.
 - 592,3 Stumpf- bis hochrote, fein- bis mittelkörnige Sandsteine mit roten Tonen vermengt, Tonlagen teilweise stark verruschelt.
 - 593,4 Kernverlust.
 - 604,0 Feinkörniger, auch stellenweise noch mittelkörniger rötlicher Sandstein mit ebenflächig-zwischengelagerten roten und grauen Tonen, die zahlreiche Estherien enthalten. Stellenweise im Ton Anhydritkristalle. Die Sandsteine sind fossilfrei, der Glimmergehalt der Tone ist groß.
 - 628,0 Mehr oder weniger enge Wechsellagerung von feinkörnigem rotem Sandstein mit roten Tonen und feinkörnigem hellem Sandstein mit grauen Tonen. Es wiegen die helleren Partien vor. Der Glimmergehalt ist wechselnd, im allgemeinen ist das Material gut geschichtet.
 - 630,0 Schichtung und Material wie bisher, doch wiegt der rote Farbton vor.
 - 649,0 Langsames Zunehmen der Rotfärbung, die Sandsteine treten den Tonen gegenüber etwas mehr in den Vordergrund.
 - 664,0 Nach weiterem Zurücktreten der tonigen Partien wiegt ein roter, feinkörniger, ungeschichteter Sandstein vor.
 - 671,0 Tone und Sandsteine gleicher Struktur und Farbe wie 618—630.
 - 684,0 Die Graufärbung nimmt langsam zu, der Tongehalt geht zurück und verschwindet dann fast völlig. An der Basis graue, feinkörnige Sandsteine mit nur noch unwesentlichen grauen Tonlagen. Noch immer finden sich Estherien in den Tonen.
 - 698,0 Bunter Wechsel von roten und grauen Tonen mit roten und hellen Sandsteinen wie 618—630 m. Die Estherien nehmen ab und verschwinden nach der Basis zu völlig.
 - 801,0 Überaus einförmige stumpfroter, feinkörnige Sandsteine, unterbrochen von zahlreichen roten Tonschichten. Verhältnis Sandstein zu Ton etwa 2 : 1. Die Tonschichten sind bis zu 5 cm mächtig. Sie enthalten

dann wenig Glimmer im Gegensatz zu den dünneren Schichten. Oft sind die Tonbänke nicht scharf gegen die Sandsteine abgesetzt, sondern bilden Geröllzonen. Vielfach sind Trockenrisse und Rippelmarken, sowie Entgasungsröhren vorhanden. Die dickeren Tonbänke sind meist stark verruscht und weisen zahlreiche kleine Harnische auf. Steinsalzpsedomorphosen sind nicht vorhanden, doch blüht vielfach aus den Tonen bei längerem Lagern Steinsalz aus. Die Sandsteine befinden sich, besonders in tieferen Lagen, vielfach nicht in ursprünglicher Lagerung, sondern in kissenförmigen Anschwellungen. Oft sind auch in den Tonen Kristallaggregate von Anhydrit zu beobachten.

- 826,0 Wechsellagerung von rotem, feinkörnigem Sandstein mit rotem Ton und grauem feinkörnigem Sandstein mit grünlichem Ton. Die Tone treten etwas zurück, Sandstein zu Ton etwa 3 : 1. In den Tonen zahlreiche Estherien. Die Schichtung ist im unteren Teil oft wirr.
- 854,0 Die Tone treten noch mehr zurück, die rote Färbung herrscht vor. An der Basis roter feinkörniger, stellenweise etwas aufgehellter Sandstein.
- 879,0 Fast tonfreie graue Sandsteine von auffallender Gleichmäßigkeit. Die wenigen vorhandenen Tone sind meist nicht in durchlaufenden Lagen, sondern als Gerölle vorhanden. Stellenweise Pyrit.
- 890,0 Rote feinkörnige Sandsteine und rote Tone in auffallend wirrer Lagerung mit vereinzelt derben Anhydritputzen im Ton. Die sandigen Schichten verschwinden nach unten mehr und mehr.
- ab 890 Feinsandige, unregelmäßig brechende Tone mit Anhydritputzen (Bröckelschiefer).

Geologisch-Paläontologisches Institut der Universität Jena,
Juni 1937.

Literaturverzeichnis.

Eingehendes Literaturverzeichnis bei Strigel 1929.

Artini, *Intorno alla composizione mineralogica di alcune sabbie ed arenarie, raccolte dalle missione scientifica Stefanini-Paoli nella Somalia italiana* (1913). *Atti soc. ital. Sci. nat.* LIV (1915). — Blankenhorn, *Der Hauptbuntsandstein ist keine echte Wüstenbildung*. *Z. D. G. G.* 59 (1907). — Bornemann, *Über den Buntsandstein in Deutschland und seine Bedeutung für die Trias*. Jena 1889. — Brinkmann, *Tektonik und Sedimentation im deutschen Triasbecken*. *Z. D. G. G.* 78 (1926). — Clarke, *Data of geochemistry*. *Bull.* 770, U. S. Geol. Surv. 1924. — Forche, *Stratigraphie und Paläogeographie des Buntsandsteins im Umkreis der Vogesen*. *Mitt. Geol. Staatsinst. Hamburg* XV (1935). — Fraas, *Die Bildung der deutschen Trias*. *J. V. f. Nat. Württ.* 55 (1899). — Fulda, *Der Assalsee in Somaliland und seine Bedeutung für die Entstehung mächtiger Salzlager*. *Z. D. G. G.* 79 (1927). — Derselbe, *Der Zechstein*. Berlin 1935. — Gessner, *Die Schlämmanalyse*. Leipzig 1931. — Gevers, *Der Muschelkalk am Nordwestrand der böhmischen Masse*. *N. f. J. Min.* 56B (1926). — Grupe, *Zur Gliederung des deutschen Buntsandsteins*. *Jb. Pr. G. L.*, 1912. — Derselbe, *Voltziensandstein, Chirotherien-sandsteine und Bausandsteine und ihre stratigraphische Stellung innerhalb der Buntsandsteinformation*. *Zbl. f. Min.* 1926B. — Derselbe, *Der „fränkische Chirotheriensandstein“ und die Frage der Abgrenzung von oberem und mittlerem Buntsandstein*. *Z. D. G. G.* 79 (1927). — Haack, *Zur Strati-*

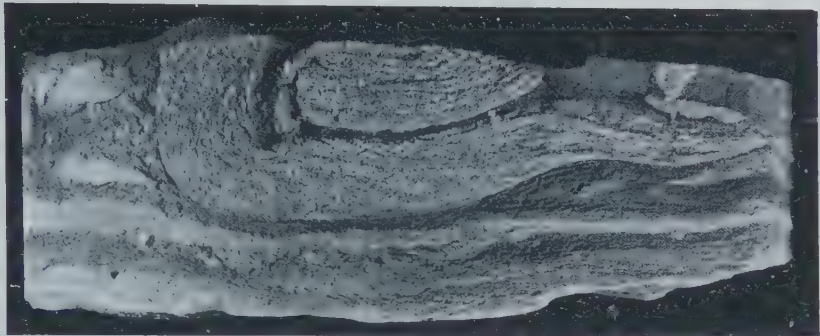
graphie und Fossilführung des mittleren Buntsandsteins in Norddeutschland. Jb. Pr. G. L. 1921. — Harrassowitz, Aride Erzanreicherung und die Entstehung des Kupferschiefers. Jb. Pr. G. L. 1928. — Heeger, Petrogenetische Studien über den unteren und mittleren Buntsandstein im östlichen Thüringen. Jb. Pr. G. L. 1913, II. — Hoppe, Gliederung des mittleren Buntsandsteins des Blattes Sondershausen. Profile und Schichtenfolgen zu geologischen Exkursionen in Thüringen. Jena 1932. — Kautsch, Der Einfluß der böhmischen Masse auf die Entwicklung des Buntsandsteins an ihrem Nordwestrand. N. J. f. Min., Beil. Bd. 70B (1935). — v. Koenen, Über die Buntsandsteinwüste. Zbl. f. Min. 1904. — v. Koken, Ist der Buntsandstein eine Wüstenbildung? J. V. f. Nat. Württ. 61 (1905). — Kraus, Zur Stratigraphie und Paläogeographie des reichsländischen Buntsandsteins. Z. D. G. G. 78 (1926). — Linck, Die Bildung der Oolithe und Rogensteine. N. J. f. Min. 1903. — Naumann, Erläuterungen zu Blatt Treffurt. 1907. — Philippi, Über die Bildungsweise des buntgefärbten klastischen Gesteins der kontinentalen Trias. Zbl. f. Min. 1901. — Rohlfs Reise durch Nordafrika. Peterm. Erg.-Hefte 25 (1868). — Soergel, Die Fahrten der Chiroteria. Jena 1925. — Soergel, Apodiden aus dem Chirotheriensandstein. Paläont. Z. 10 (1928). — Strigel, Das süddeutsche Buntsandsteinbecken. V. Nat. Med. Ver. Heidelberg, N. F. XVI (1929). — Tornquist, Die Binnenmeerfazies der Trias. G. Rundschau III (1912). — Thoulet, De l'influence du vent dans le remplissage du lit de l'ocean. Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 146 (1908). — Walther, Die Denudation in der Wüste. Leipzig 1891. — Derselbe, Einführung in die Geologie als historische Wissenschaft III, Lithogenese der Gegenwart, Jena 1894. — Derselbe, Das Gesetz der Wüstenbildung. Berlin 1900.

Tafelerklärung.

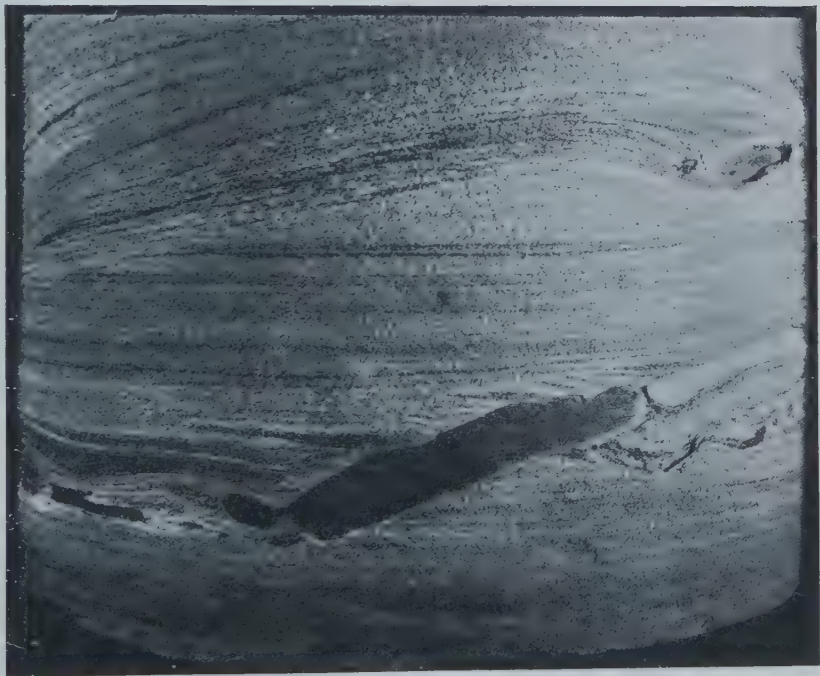
Tafel III.

Fig. 1. Kleinfaltung im s_u .

Fig. 2. Verlagerungserscheinungen im s_u .



1



2

Über ein Tonmineral (Dickit) von Schmiedefeld i. Thür.

Von Hermann Jung, Jena.

Mit 1 Abb. im Text.

Auf der Halde der Eisensteingrube Schmiedefeld (Kreis Saalfeld in Thür.) kann man ein dichtes, weißes oder schwach bläulichgrün gefärbtes Mineral finden, das bis $\frac{1}{2}$ cm dicke Krusten auf dem Chamosit bildet. Diese Krusten sind scharf gegen die Unterlage abgegrenzt und im allgemeinen fest mit ihr verwachsen. Liegen die Chamositstücke jedoch längere Zeit im Freien, so kann man die Krusten mit einem kräftigen Hammerschlag glatt ablösen. Das Mineral ist überall auf der Halde zu finden, wenn es auch mengenmäßig für den Bergbau keine Bedeutung hat. Die nähere Untersuchung hat ergeben, daß es sich um ein Mineral der Kaolingruppe handelt.

Äußere Beschaffenheit des Minerals: Mit dem Fingernagel ritzbar, unregelmäßiger, scharfkantiger Bruch. Durchscheinend. Färbung ungleichmäßig, fleckenartig.

Spezifisches Gewicht: Sowohl nach der Auftriebsmethode als nach der Schwebemethode (Thouletsche Lösung) bei 20^0 $2,600 \pm 0,001$.

Chemisches Verhalten: Durch Salz- und Schwefelsäure schwer angreifbar. Die quantitative Analyse (Aufschluß mit Soda und zur Kontrolle eine zweite Probe mit Flußsäure) ergab:

SiO ₂	45,97%	Cr ₂ O ₃	0,02%
Al ₂ O ₃	40,15%	H ₂ O ⁺	13,78%
Fe ₂ O ₃	0,21%	H ₂ O [—]	0,07%
		100,20%	

Nicht vorhanden sind: TiO₂, MnO, CaO.

In Spuren wurden nachgewiesen: V₂O₃ und MgO.

Das Verhältnis SiO₂:R₂O₃:H₂O ist 2:1,03:2; es liegt also ein Mineral der Kaolingruppe vor.

Mikroskopisches Verhalten: Die Lichtbrechung ist zur Unterscheidung der Mineralien der Kaolingruppe nicht geeignet, da der Wert für alle bei etwa 1,56 liegt. Wohl aber kommt zur Kennzeichnung der optische Charakter und die Auslöschungsschiefe in Betracht, wie aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist.

Tabelle 1.

2 V	Opt. Char.	Ausl. auf {010}	Lage der opt. A.E.
Kaolin 38°	—	etwa 3°	} $\pm \{010\}$, $b = n_\gamma$
Dickit 50—80°	+	15—20°	
Nakrit 40—90°	—	10—12°	

Die nähere Untersuchung zeigte jedoch, daß auch diese Möglichkeit der Unterscheidung hier nicht in Betracht kam. Sowohl im Pulverpräparat als im Dünnschliff konnte kein eindeutiges Achsenbild erhalten werden. Durch die Herstellung der Präparate waren die Blättchen meist stark verbogen, so daß undulöse Auslöschung die Folge war. Im übrigen sind die Blättchen farblos und vollkommen frei von fremden Einschlüssen. Die Doppelbrechung ist gering; bei



Abb. 1.

den langgestreckten Teilchen, die andeutungsweise Spaltbarkeit zeigen, ist stets n_γ' parallel der Längsrichtung. Aus dem optischen Verhalten läßt sich eine sichere Beantwortung der Frage, welches der drei genannten Mineralien in Betracht kommt, also nicht entscheiden. Läge Kaolin vor, so hätte sich wahrscheinlich an einigen größeren Blättchen ein Achsenbild beobachten lassen. Da bei Nakrit und Dickit der Achsenwinkel sehr groß ist, außerdem beide Mineralien eine sehr niedrige Doppelbrechung besitzen, so konnte nur eines von diesen beiden in Betracht kommen.

Entwässerung: Bekanntlich verliert der Kaolin beim Erhitzen auf 420—450° sein Wasser vollständig, während der Dickit und Nakrit bei diesen Temperaturen nur unbedeutende Mengen an Wasser abgeben. Daher wurde eine Probe des Schmiedefelder Materials bei 500° eine Stunde im elektrischen Ofen erhitzt. Der Gewichtsverlust betrug 2,14%. Dann wurde nochmals 1,5 Std. erhitzt. Der Gewichtsverlust war der gleiche geblieben. Daraus ergibt sich also, daß Kaolin nicht in Frage kommen kann.

Röntgenographische Untersuchung: Nach der Pulvermethode wurde ein außerordentlich linienreiches Diagramm (Abb. 1) erhalten, wie man es bei Tonmineralien gewöhnlich nicht findet. Auch die Allgemeinschwärzung ist sehr gering. Schon Nagelschmidt (Z. Krist.

87, 120, 1934) war es aufgefallen, daß der Dickit weit bessere Diagramme liefert als Kaolin und Nakrit. Bei der genauen Ausmessung (Tabelle 2) der Interferenzen zeigte sich, daß das vorliegende Material von Schmiedefeld tatsächlich Dickit ist, wie es nach den Entwässerungsversuchen zu erwarten war. Allerdings sind die Diagramme von Dickit und Kaolin sehr ähnlich. Der Dickit wurde besonders an dem Fehlen der mittelstarken $\text{\AA}$ -Werte 2,27—2,30 und 1,61—1,62 erkannt, die für Kaolin kennzeichnend sind. Dagegen weist Dickit die Interferenz 2,89 s auf, die bei Kaolin fehlt.

Tabelle 2.
Pulverdiagramm des Dickits von Schmiedefeld.

Nr.	$\text{\AA}$	Int.	Nr.	$\text{\AA}$	Int.	Nr.	$\text{\AA}$	Int.
1	6,91	st.	19	1,779	s.	37	1,029	m.
2	4,478	st.	20	1,665	s.	38	0,9855	m.
3	4,272	m.	21	1,637	st.	39	0,9705	s.
4	3,813	mst.	22	1,542	m.-s.	40	0,9565	m.-s.
5	3,516	st. st.	23	1,484	mst.	41	0,9480	s.
6	3,384	s. s.	24	1,453	s.	42	0,9290	m.
7	3,205	s.	25	1,423	s.	43	0,9115	s. s.
8	3,096	s.	26	1,384	s.	44	0,8930	s.
9	2,890	s.	27	1,368	s.	45	0,8845	m.
10	2,768	s.	28	1,311	st.	46	0,8695	s.
11	2,560	st. d.	29	1,281	s.	47	0,8575	s.-m.
12	2,365	s.	30	1,253	s.	48	0,8410	s.
13	2,318	st.	31	1,223	s.	49	0,8340	s.
14	2,183	s.	32	1,185	s.-m.	50	0,8215	m. d.
15	2,087	s.	33	1,142	s. d.	51	0,8145	m. d.
16	1,991	s.	34	1,0995	s. d.	52	0,8100	m. d.
17	1,958	mst.	35	1,0715	s. d.			
18	1,839	s.	36	1,0485	s. s.			

Das gleiche Diagramm zeigte übrigens auch ein dichtes, weißes Mineral, das zusammen mit roter Zinkblende in Schmiedefeld vorkommt, und das dort als Kaolin oder Steinmark bezeichnet wird.

Zusammenfassung: Ein in Schmiedefeld (Kreis Saalfeld) vorkommendes dichtes, weißes oder schwach bläulichgrün gefärbtes Mineral, das z. T. zusammen mit roter Zinkblende auftritt, wurde auf Grund verschiedener Untersuchungen (chemische Analyse, spez. Gew., Entwässerung, Röntgenuntersuchung) als Dickit erkannt. In Thüringen ist dieses Mineral bisher unbekannt gewesen, dagegen wurde es von Nagelschmidt (Z. Krist. 87, 120, 1934) in Schlesien (Pholerit von Neurode) und in Sachsen (z. T. Nakrit von Freiberg) nachgewiesen.

Jena, Mineralogisches Institut der Friedrich-Schiller-Universität, im Oktober 1937.

Nitratfreie Salzgesteine in einer nordchilenischen Salzpanne.

Von W. Wetzel, Kiel.

Mit 4 Abbildungen im Text.

Zu meinen Darstellungen der Stratigraphie und Petrogenese der Salpeterzone der Chilenischen Wüste sei im folgenden eine kurze Ergänzung gegeben in Gestalt der Untersuchung der Bildungen einer Salzpanne (Salar) im Nordabschnitt der Wüste (Tarapacá), woher mir eine größere Menge von Proben zur Verfügung gestellt wurde¹⁾.

Aus meinen früheren Untersuchungen, die sich u. a. auf ausgedehnte Feldbeobachtungen stützten, ging hervor, daß die Hauptmenge der chilenischen Wüstensalze in „Salzschuttgesteinen“ steckt, in denen die Salzminerale vor allem die Rolle des Zementes bei der Bindung klastischen Schuttes spielen, wobei freilich auch unter den Klastica Salzbrocken vorkommen können, die bei unvollständiger Auflösung präexistenter Salzabsätze übrig blieben und auch Transporte durchgemacht haben können. Diese Mischgesteine decken die Hänge älterer, normal drainierter Talsysteme, reichen auch bisweilen in die Talböden hinab. Die einzelnen Salzschuttbänke konnten gedeutet werden als Zungen oder Fladen erstarrter Gesteinsbreie, die bei seltenen, aber katastrophalen Regengüssen aus Schutt und Salzlauge gebildet und in Bewegung gesetzt waren, aber nach längeren oder kürzeren Transportwegen zur Ruhe kamen nach Maßgabe der Verdunstung und Kristallisationsbindung des Lösungsmittels; schließlich kommt ausweislich der petrographischen Befunde noch die diagenetische Wirkung der Salzwanderungen hinzu, die ständig durch den Wiederaufstieg des Niederschlagwassers unterhalten wird, das in Nebelform dem nächtlich abgekühlten Hochwüstenboden einverleibt wird. In den so sedimentierten und umgeformten Massen ist eine große Variabilität gegeben, nicht nur hinsichtlich der klastischen Komponenten, sondern auch hinsichtlich der salinaren. Letztere Variabilität, von bergbaulicher Bedeutung angesichts der beträchtlichen Schwankungen des Nitratgehaltes, des Perchloratgehaltes usw., verbietet den Gedanken an Mutterlaugen, die, in größerem zeitlichen oder

¹⁾ Die genaue Angabe des Fundortes ist mir nicht gestattet.

räumlichen Umfange konstant, den Aufbau der Salzschiefergesteine gesetzmäßig oder einheitlich gestaltet hätten. Bestimmte Paragenesen können nur für oft ganz enge Bereiche ermittelt werden. Ich sprach daher von „Tröpfchen-Paragenesen“ und hob auch die kavernöse Struktur vieler Salzschieferbänke hervor, die nur z. T. auf sekundärer Auslaugung, zum anderen Teil auf ungleichmäßiger Durchtränkung der zur Erstarrung gelangenden Schieferströme zurückzuführen sei. — Vgl. meine letzte Darstellung aller dieser Verhältnisse in Stutzer-Wetzel, Phosphat-Nitrat, Berlin 1932¹⁾.

Nun entfernen sich aber von dem soeben wiederholend geschilderten Haupttypus der chilenischen Salzschiefergesteine die Bildungen der Salare, der salzreichen Füllungen von Wannen, wenigstens, was die morphologische Erscheinung betrifft. Das Bestehen von abflußlosen Wannen ist zwar in der ariden Umwelt nichts Ungewöhnliches, hat aber im Falle der Chilenischen Wüste von Fall zu Fall seine besonderen Ursachen, unter denen auch tektonische Komplikationen in Betracht kommen. Das Bild eines Salars der in Frage kommenden Gegend gab ich 1932 (Wetzel-Stutzer, Abb. 95, S. 322; Bemerkungen über Salare und ihre Salze S. 307). Man könnte nun erwarten, daß etwa in diese Becken Endlaugen gelangt und in Form von einheitlichen Paragenesen zur Auskristallisation gekommen wären. Die Struktur der so gebildeten Salzschieferlagen möchte man sich dann besonders dicht vorstellen und den Chemismus so, daß die besonders leichtlöslichen Nitrate darin eine hervorragende Rolle spielen müßten. Daß ziemlich das Gegenteil zutrifft, macht eine kurze Beschreibung und Diskussion meines Materiales wünschenswert.

¹⁾ In seinem Buche „Grundzüge der Geologie und Lagerstättenkunde Chiles (Heidelberg 1934) behandelt J. Brüggemann auch die Probleme der Salpeterwüste. Während er meine letzte Zusammenfassung darüber unberücksichtigt läßt, stellt er eine neue Hypothese zur Nitratbildung auf, bzw. eine neue Kombination alter Hypothesen, nämlich der Bakterienhypothese und der Guano-hypothese. Die Bakterientätigkeit, aus der Natriumnitrat resultieren soll, wird in die „vegetationsarme“ Pliozänzeit verlegt. Als hauptsächlichster Rohstoff soll den nitrifizierenden Bakterien Seevögelguano zur Verfügung gestanden haben. Im Vergleich mit der von mir übernommenen und ausgebauten anorganischen (elektroatmosphärischen) Nitratbildungshypothese sind die Vorstellungen Brüggemanns schon deswegen unwahrscheinlich, weil der Boden der Salzwüste außerordentlich bakterienfeindlich ist — Entwicklung von freiem Jod, Perchloratgehalt usw. —, und weil pliozäner Salpeter doch wohl Gelegenheit zur Abwanderung gefunden haben dürfte. Was die zeitliche Einordnung der Salzschiefergesteine betrifft, so hat neuerdings meine Datierung, nach der der Salpeter diluvial bis alluvial ist, und die mit Hilfe von korrespondierenden lakustrischen Sedimenten versucht wurde, neuerlich Bestätigung gefunden durch Frenguelli Studien an diatomeenführenden Ablagerungen der Wüste (J. Frenguelli, Diatomeas de la caliza de la cuenca de Calama en el desierto de Atacama (Chile). Rev. Museo. La Plata. N. S. I. Secc. paleont. Buenos Aires 1936).

Hinsichtlich der Salzvergesellschaftung ist zunächst zu sagen, daß in unserem Material wie auch in dem mancher benachbarter Salzpflanzen Nitrate praktisch nicht vertreten sind. Ihr Fehlen in diesem aus der Salpeterwüste und aus der Nähe von Salpeterlagern stammenden Material bedarf besonderer Diskussion. Es kommen etwa drei Ursachen für das Fehlen der Nitrate in Betracht: I. Das Einzugsgebiet der Salze gehört nicht in den Bereich der Bildungszone der Nitrate. (Man muß sich ganz allgemein gegenwärtig halten, daß nur ausnahmsweise Bildungsort und definitive Lagerstätte der Wüstensalze zusammenfallen). II. Die im Salar vereinigten Salzarten sind entstellungsgeschichtlich älter als die Hauptmasse der Nitrate, und die später gebildeten Nitrate haben, obwohl zur Wanderung besonders befähigt, den Salar mit seinen bereits vorhandenen Salzfüllungen noch nicht erreicht. III. Die Nitrate hatten auch an der salinaren Füllung unserer Wanne Anteil, sind aber gemäß ihrer extremen Löslichkeit auch schon wieder ausgewandert. Die Möglichkeit I kann schon auf Grund der regionalen Verhältnisse und der nachbarlichen (aber etwas höheren) Lage von nitratführenden Salzschtuttlagern als ausgeschlossen gelten. Die Möglichkeit III halte ich besonders deswegen für unwahrscheinlich, weil auch in den dichtesten und schwer auszulaugenden Arten der Salarfüllmassen kein Nitrat zu finden war, während in den Salzschtuttgesteinen, die Salpeterrohstoff sind, Nitrat u. a. auch als Einschluß in relativ schwer löslichen Salzen oft vorkommt. Für die Möglichkeit II sprechen dagegen folgende Umstände: Aus meinen früheren Darstellungen geht hervor, daß in den durch die Salpeterbergbaue geschaffenen Profilen häufig tiefliegende Salzschtuttbänke zu beobachten sind, die nitratarm oder praktisch nitratfrei sind, dafür aber reich an dem später nicht mehr so reichlich auftretenden Doppelsalz Glauberit. In unseren Salarproben tritt aber Glauberit auffallend hervor (s. unten). Ferner

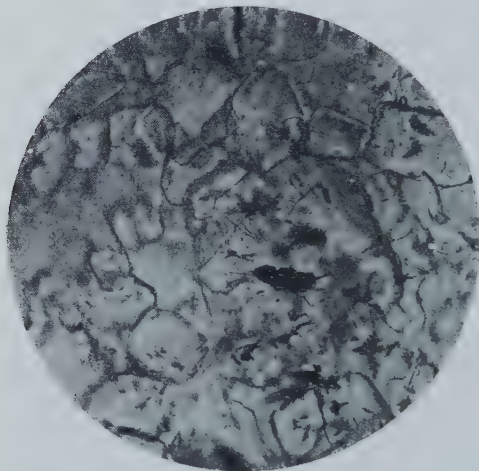


Abb. 1. Lackfilm eines fast reinen NaCl-Bereiches in Probe 4030 A. NaCl-Kristalle nur locker verbunden, verschiedentlich mit Einschlüssen. Mittlerer Korndurchmesser 0,3 mm. Vergr. 32mal.

nationalen Verhältnisse und der nachbarlichen (aber etwas höheren) Lage von nitratführenden Salzschtuttlagern als ausgeschlossen gelten. Die Möglichkeit III halte ich besonders deswegen für unwahrscheinlich, weil auch in den dichtesten und schwer auszulaugenden Arten der Salarfüllmassen kein Nitrat zu finden war, während in den Salzschtuttgesteinen, die Salpeterrohstoff sind, Nitrat u. a. auch als Einschluß in relativ schwer löslichen Salzen oft vorkommt. Für die Möglichkeit II sprechen dagegen folgende Umstände: Aus meinen früheren Darstellungen geht hervor, daß in den durch die Salpeterbergbaue geschaffenen Profilen häufig tiefliegende Salzschtuttbänke zu beobachten sind, die nitratarm oder praktisch nitratfrei sind, dafür aber reich an dem später nicht mehr so reichlich auftretenden Doppelsalz Glauberit. In unseren Salarproben tritt aber Glauberit auffallend hervor (s. unten). Ferner

wurde als Basisschicht vieler Salpeterbezirke die sog. „Coba“ vorgefunden und als eine Staub—Salzschicht beschrieben, die nach stratigraphischer Lage und Entstehungsbedingungen an den Beginn der extremen Wüstenphase (bzw. -Phasen) zu setzen ist, in deren Ablauf auch die hauptsächliche Nitratabbildung einzuordnen ist. Cobaähnliche Ablagerungen kommen nun auch unter unseren Salarproben vor. Endlich spricht auch das Fehlen von Nebengemengteilen wie Perchlorat dafür, daß unsere Salarbildungen nicht zu dem gehören, was ich früher als „jüngere Wüstensalze“ unterschied. (Daß Möglichkeit III eine nebensächliche Rolle für irgendwelche nichtuntersuchte Teile der Salarablagerungen spiele, ist nicht ganz auszuschließen, denn obwohl bei heutiger Topographie die Abwanderung von Salzlaugen aus dem Salar nicht wahrscheinlich ist, sind doch tektonische Verstellungen auch quartären Alters im fraglichen Gebiete denkbar.)

Hinsichtlich der Struktur der Salarfüllungen fällt nun auf, daß unter ihnen reichlich so kavernöse Stufen vorkommen, wie das von

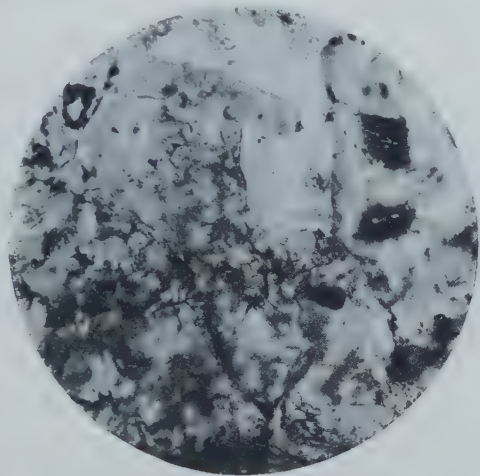


Abb. 2. Lackfilm eines Gemenges aus NaCl (klar), Sulfat (trüb) und klastischen Verunreinigungen (schwarz) in Probe 4030 B. Dichteres Gefüge, mittlerer Korndurchmesser 0,5 mm.

Vergr. 32 mal.

den Salzschtütbänken der Salpeterzonen, d. h. der Talflankenlager usw., früher beschrieben wurde. Das ist um so beachtlicher, als grober klastischer Schutt unseren Salarbildungen fehlt — und darin ist der hauptsächliche strukturelle Unterschied gegenüber den fanglomeratischen Salzschtütbänken der Salpetertagebaue gegeben. (Bei letzteren war die kavernöse Struktur recht wohl zu verstehen im Hinblick auf die Sperrigkeit der Schuttbestandteile und die extreme Salzanreicherung in dem die Schuttmassen beweglich machenden Niederschlagswasser). In unserem Falle finden sich Hohlräume nicht nur in den schuttreichen Stufen, die, wie oben erwähnt, mit der „Coba“ der salpeterführenden Schichtprofile zu vergleichen sind, sondern auch in den Salzstufen, die arm oder frei an klastischen Verunreinigungen sind.

Ehe über diese auffallenden Befunde und ihre Einzelheiten weitere Angaben gemacht und Erklärungen versucht werden, ist eine Bemerkung über die angewandten Untersuchungsmethoden am Platze. Während die an der Zusammensetzung der Stufen beteiligten Salzarten hauptsächlich in Körnerpräparaten studiert wurden, habe ich zur Mikroskopierung der strukturbildenden Wachstumserscheinungen der Salzmineralien von der Dünnschliffmethode abgesehen und eine neuere Methode versucht. Die Lockerheit des Gefüges der meisten Proben, die mir ja gerade beachtenswert erschien, hätte als



Abb. 3. Lackfilm eines ziemlich reinen Salzgesteins (Probe 4020) zwischen gekr. Nicols aufgenommen. Sulfataggregate (hell) in NaCl-Grundmasse (dunkelgrau). Mittlerer Korndurchmesser 0,15 mm. Vergr. 32 mal.

Vorbehandlung der dünnzuschleifenden Proben das Kochen in Canadabalsam erfordert. Dies erschien aber bedenklich im Hinblick auf das Vorhandensein verschiedener empfindlicher Mineralien mit Kristallwasser. So wurde die Lackfilmmethode von E. Voigt auf unsere mineralogischen Objekte übertragen, welche Möglichkeit Voigt selbst schon beiläufig in Betracht gezogen hat. Diese Methode hat freilich in unserem Fall ihre Schwierigkeiten. Zunächst ist ein Anschliff herzu-

stellen, wobei das Schleifpulver mit wasserfreiem Azeton ange-macht war. Das Auftragen des Lackes, der den abziehbaren Lackfilm ergeben soll, hat unverzüglich zu erfolgen (wegen der Hygroskopizität des Präparates) und das Erhärten am besten in geschlossenem trocknen Raum (evtl. Exsikkator). Aber auch dann sind Mißerfolge nicht ausgeschlossen, zumal wenn der Lack in wasserhaltigem Azeton gelöst gewesen oder Wasser aufgenommen hatte, was ich auch bei Verwendung des sog. „Geiseltal-Lackes“ einmal habe feststellen müssen. Immerhin gelang es auf diese Weise, die in den beigegebenen Mikrophotos wiedergegebenen Strukturbilder zu erhalten.

So wurden die drusenreichen Gefüge verschiedener Stufen studiert, wobei sich öfters die Auskleidung oder Füllung der größeren und kleineren Hohlräume mit nachträglichen Salzkristallisationen ergab;

idiomorphe Steinsalzwürfel erscheinen oft ganz locker aufeinandergetürmt. Ferner zeigte sich in den dichteren und an klastischen Verunreinigungen ärmeren Salzgefügen die örtlich verschiedene „Ausscheidungsfolge“. Während das im Filmpräparat 4020 (Abb. 3) wiedergegebene Gesichtsfeld so zu deuten ist, daß Sulfataggregate einen Kristallisationsvorsprung vor dem Steinsalz hatten, das gleichsam die Grundmasse bildet, und entsprechend auch die häufigen Fälle, wo Steinsalzkristalle Einschlüsse von Sulfat führen, finden wir andererseits oft genug Gesichtsfelder, zumal bei reichlichem Vorhandensein feinklastischer Beimengungen, in denen Sulfate kleine und kleinste Lücken füllen, auch zwischen gröber kristallinem Steinsalz; außerdem kommt Steinsalz als Einschuß in Glauberit vor. In wenigen Fällen, die vielleicht Ausnahmecharakter besitzen,

herrscht „Kristallsandstein-Struktur“, d. h. ein dichtes Gefüge ist dadurch entstanden, daß eine Salzart mit großen Kristallbereichen alle anderen Gesteinsgemengteile umwachsen und eingeschlossen hat. Auch diese Rolle wird keineswegs allein vom Steinsalz, dem zwar häufigsten Salz, übernommen. Es wechselt eben auch das Mengenverhältnis zwischen Steinsalz und Sulfaten von Probe zu Probe.

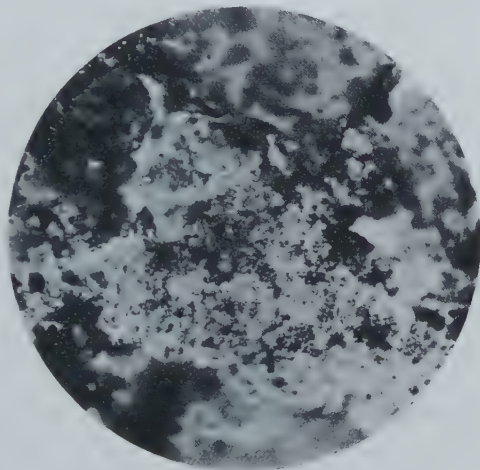


Abb. 4. Lackfilm eines stark klastisch verunreinigten Salzgesteins (Probe 1590). Nur 1 großer Sulfatkristall (links oben, grau erscheinend, $\varnothing$ 0,5 mm), daneben hauptsächlich feinste Sulfatflittern (hell) und Staubpartikelchen (schwarz) von etwa gleicher Korngröße. Vergr. 32 mal.

Die Ermittlung der beteiligten Salzarten (hauptsächlich an Hand von Körnerproben) hatte folgendes Ergebnis: Neben dem häufigsten löslichen Gemengteil, Steinsalz, kommt besonders oft Glauberit vor. Etwas weniger häufig sind Thenardit und nächst ihm ein sehr feine Pseudomorphosen bildendes Sulfat, von dem nicht sicher, aber wahrscheinlich ist, daß es gleichfalls Thenardit ist — dieser könnte etwa aus Blödit entstanden sein, da man wasserhaltige Doppelsulfate an der Wüstenoberfläche in der Regel „verwittert“ antrifft, offenbar eine Wirkung der enormen „Klimaunterschiede“ zwischen Nacht und Tag —.

Frischen Blödit (Astrakanit) trifft man als nächsthäufigstes Salz im Innern der Salzstufen an. Weitere Doppelsulfate, Leonit, Schoenit und Glaserit, sind wesentlich seltener und daher auch nicht immer sicher identifiziert.

In dem einschränkenden Sinne, in dem ich oben von Salzparagenesen sprach, kann gesagt werden, daß die am häufigsten vorgefundene Salzvergesellschaftung besteht in Steinsalz + Glauberit + pseudomorphosierendes Sulfat, bzw. Steinsalz + Glauberit + Thenardit. Ebenfalls häufig ist die „Paragenese“ Steinsalz + Glauberit + Blödit.

Die Korngrößen der Salzkristalle sind sehr schwankend. Für die Doppelsulfate kann als Mittelwert etwa 0,4 mm Durchmesser angegeben werden. Besonders wechselnd ist die Größe der Steinsalzkristalle — in einem Gesichtsfelde hatten die größten den 20fachen Durchmesser der kleinsten. 2 mm Durchmesser bezeichnet vielleicht maximale Größe der NaCl-Kristalle, abgesehen von dem oben erwähnten Fall der gröberen Kristallsandsteinstruktur.

Die klastischen Gemengteile stellen substantiell nichts anderes dar, als was aus allen Teilen der nordchilenischen Wüste als Hauptkomponente der Schuttmassen bekannt ist: Zerstörungsprodukte der im Untergrund so verbreiteten Magmengesteine. Die Hauptkorngröße, in der diese Produkte vorliegen, kann als Staub bezeichnet werden. Feinsandige Körner mit einem Durchmesser über 0,15 mm treten zurück. Dafür sind andererseits tonige Feinbestandteile vorhanden, meist flockenartig geballt, aber auch als Einschlüsse der Salze.

Um nun die Genese der so beschaffenen Bildungen aufzuklären, helfen offenbar die Kristallisationsversuche mit der Sättigung entgegengeführten Laugen verhältnismäßig wenig, nachdem bekannt ist, in welchen Temperaturbereichen die Bildung der beteiligten Salze überhaupt möglich ist, und nachdem andererseits bekannt ist, daß die am und im Boden der chilenischen Wüste auftretenden Temperaturen mit ihrer erheblichen Schwankungsbreite jene Temperaturbereiche überdecken. Die zahlreichen physikochemischen Versuche mit Laugen unserer Wüstensalze, die Cornec, Krombach, Speck, Schroeders u. a. durchgeführt und beschrieben haben, sind hauptsächlich für die Technologie von Interesse, die sich mit der Auslaugung der Salzschuttgesteine beschäftigt. Uns erscheint die Frage vordringlich, wieso die in unserer Salzpflanze vorgefundenen Bildungen aus Salzen und Staub so uneinheitlich werden konnten. Laugeneinbrüche großen Stiles dürften nicht der Hauptfaktor für die salinare Wannenfüllung gewesen sein. Vielleicht kann als Ausnahmefall dergleichen zugelassen werden, wenn nämlich die in der Hügelregion der Umgebung gelegentlich von Niederschlagskatastrophen auftretenden

Flächenfluten sich nicht sofort durch Aufnahme von Schutt und Salzen zu einem zähen Brei gestalteten, wie das der Normalfall gewesen sein dürfte nach Maßgabe der Struktur der salpeterführenden Schutt-Salzbänke der Umgebung. In der Salzpflanze selbst dürfte der primäre Hauptvorgang der gewesen sein, den man auch heute an vielen relativ ebenen und unter das Umgebungsniveau eingetieften Stellen der Salzschuttwüste beobachtet, daß nämlich durch vertikalen Aufstieg salzbeladenen Bodenwassers Ausblühungen von Salzen entstehen, die, anfänglich ganz diskontinuierlich, knollen- oder pilzförmig erscheinend, zu Salzkrusten zusammenwachsen können, welche Salzkrusten aber immer wieder zerbrochen werden unter der Einwirkung thermischer Beanspruchung usw., so daß, wie auch aus meinen früheren Abbildungen ersichtlich, ein Schollenwerk entstehen kann, das freilich immer wieder durch Salznachschub verbacken wird. Immerhin kann so die kavernöse Struktur auch der relativ staubfreien Salzgesteine verbleiben, von der oben berichtet wurde. Nun kommt die Zufuhr klastischen Materiales hinzu, vor allem wohl bei Gelegenheit von Staubstürmen, wie sie auch noch gegenwärtig eine beachtliche Rolle spielen. Das mag primär zur Bildung von dünnen Staubdecken geführt haben. Endlich aber konnte alles dies wesentlich modifiziert werden, wenn einmal eine Niederschlagskatastrophe im Bereiche der Salzpflanze selbst auftrat und zu Umlaugungen führte, wobei Mischgesteine resultieren mußten, in denen wir nun klastische Komponenten, Lösungskörper nicht vollkommen aufgelöster Salze, idiomorphe Neukristallisationen und Salzzement, u. U. in Form der Kristallsandsteinstruktur, finden. Umlaugungen und Erweichungen kleineren Ausmaßes erscheinen auch dadurch möglich, daß gelegentlich, wie früher von mir beschrieben, schwere Nebelmassen in das Wüsteninnere einbrechen und sich in vielen Stunden der Nacht und des Morgens über den Depressionen halten.

Wenn von den Salzbildungen des deutschen Zechsteins die Rede ist, so kann der einmal eingeführte Begriff „Ozeanische Salzlager“ bewirken, daß man einen unnatürlich großen Gegensatz in die Fälle irdischer Salzbildungen hineinkonstruiert. Es soll von unserer Seite gewiß nicht der andere Fehler gemacht werden, daß die erdgeschichtlichen Gegebenheiten dort mit den hier von uns erkannten gleichgesetzt werden. Es dürfte aber zu empfehlen sein, daß man sich einmal die Frage vorlegt, ob vielleicht allmählich im Verlauf der Sedimentations- und Umlaugungsgeschichte des Oberen Zechsteins, die dortigen Verhältnisse nicht denen einer solchen Wüstensalzpflanze, wie hier beschrieben, örtlich recht ähnlich geworden sein können.

Als Anhang zu Obigem sei schließlich eine mineralogische Bemerkung hinzugefügt: Das Doppelsulfat Glauberit spielt in unserem Material eine hervorragende Rolle und kommt verhältnismäßig oft in idiomorphen Kristallen vor. Man hält ihn für eine u. d. M. leicht identifizierbare Mineralart. Indessen sind die Literaturangaben über seinen Achsenwinkel widersprechend. In der älteren Spezialliteratur, aber auch bei Larssen, findet man 7^0 angegeben, in Rosenbusch-Mügge dagegen 71^0 . Früher war ich geneigt, letztere Angabe einfach auf einen Druckfehler zurückzuführen, indessen kamen mir besonders beim Mikroskopieren des vorstehend beschriebenen Materials große Achsenwinkel bei sonst nicht von Glauberit zu unterscheidenden Körnern zu Gesicht. Dabei scheint mir auch die Bemerkung bei Mügge keine ausreichende Erklärung, daß der Achsenwinkel des Glauberites ungewöhnlich veränderlich mit der Temperatur sei. Vermutlich liegen hier noch andere Komplikationen vor, zu deren Aufklärung eine besondere Untersuchung recht erwünscht wäre. Als Ausgangsmaterial dafür kämen neben künstlichen Kristallisationen vielleicht auch unsere Salzgesteine in Frage, die noch in ausreichender Menge verfügbar sind.

Chemische und mikroskopische Untersuchungen an isländischen Gesteinen*)

Von Hans-Jürgen Hoppe, Rostock.

Mit 2 Abbildungen im Text.

Inhaltsübersicht.

Einleitung. — I. Gesteinstypen: — 1. a) Vollkristalline Basalte. — 1. b) Hypokristalline Basalte. — 2. Tuffe. — 3. Saure Ergußgesteine. — 4. Auswürfling. — II. Island als petrographische Provinz. — Zusammenfassung. — Literaturverzeichnis.

Einleitung.

Von zwei Reisen nach Island im Jahre 1910 [1] und 1912 [2] brachte Herr Professor Trautz eine Reihe von Gesteinen mit. Proben davon überließ er mir zur Bearbeitung, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen Dank ausspreche. Die Gesteine wurden von mir analysiert und später einer kurzen petrographischen Untersuchung unterzogen. Für ihre wertvollen Ratschläge und Unterstützungen danke ich den Herren Professoren Dr. M. Trautz, Dr. C. W. Correns und Dr. U. Hofmann. Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. H. Schumann für seine liebenswürdige Hilfe.

Die bearbeiteten Gesteine stammen zum größten Teil aus dem wenig bekannten zentralen Teil Islands, in dem die vulkanische Tätigkeit bis in die Gegenwart angedauert hat. Seit der Zeit R. Bunsens und W. Sartorius v. Waltershausen sind viele Arbeiten über den Chemismus und die Petrographie Islands veröffentlicht worden. Besonders gut ist SW-Island untersucht worden von G. W. Tyrrel und M. A. Peacock, die im Jahre 1924 ihre Arbeiten über die Sammlung isländischer Gesteine von G. St. Mackenzie aus dem Jahre 1810 veröffentlichten [3]. Im gleichen Jahre durchquerten sie SW-Island vom Torfajökull bis zum Hvammsfjörður und sammelten dabei 400 Gesteinsproben. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in „the Petrology of Iceland“ zusammengefaßt. Jedoch ist von den 4 Teilen dieses Werkes erst die Abhandlung über die basischen Tuffe veröffentlicht [4].

*) Erschienen als Dissertation der Philosophischen Fakultät der Universität Rostock.

Methodik. Zunächst wurden die Gesteine analysiert nach den üblichen Analysenmethoden von Hillebrand, Treadwell, Dittler. Später wurde ein kurzes petrographisches Übersichtsbild von den Gesteinen entworfen. Die petrographische Untersuchung erfolgte nach den üblichen Methoden. Der Achsenwinkel wurde beim Augit mit Hilfe der Mallardschen Konstanten bestimmt und beim Olivin und Plagioklas nach Maß der Hyperbelkrümmung geschätzt. Von 3 dazu geeigneten Basalten wurde mit Hilfe des Leitzschen Integrations-tisches je ein Dünnschliff ausgemessen. Bei der Ausmessung wurde das Verhältnis helle Gemengteile: dunkle Gemengteile: Erz bestimmt. Plagioklas (und Chabasit) bilden die hellen, Augit und Olivin die dunklen Gemengteile. Für die Umrechnung der Volumenprozent in Gewichtsprozent wurden die spezifischen Gewichte den Tabellen von v. Philipsborn [5] entnommen. Die chemischen Analysen wurden ebenfalls mit Hilfe der Tabellen von v. Philipsborn auf den tatsächlichen Mineralbestand umgerechnet. Das Kali wurde als Orthoklas verrechnet und zur Albitmolekel des Plagioklas hinzugefügt. Das Aluminiumoxyd wurde beim Plagioklas anteilmäßig verrechnet und der dann noch verbleibende Überschuß wurde zum Augit hinzugefügt.

Die Bezeichnung der Probennummern geschieht nach den Aufzeichnungen von Herrn Professor Dr. M. Trautz.

I. Gesteinstypen.

Die untersuchten Gesteine wurden nach Chemismus und Struktur in folgende Typen eingeteilt:

1. Basalte, 2. Basalttuffe, 3. saure Ergußgesteine, 4. Auswürfling.

1. a) Vollkristalline Basalte.

Probe Nr. 61. Olivindolerit.

Fundort: Laugafell beim Geysir.

Das Gestein ist gleichmäßig feinkörnig, deutlich porös und von grauer Farbe. Mit bloßem Auge erkennt man weiße Feldspäte und glasartig glänzende Olivinkörner als Bestandteile in der ziemlich dichten Grundmasse.

Durch Ausmessen des Dünnschliffes mit dem Integrationstisch wurde die Zusammensetzung des Gesteins gefunden zu:

50% Augit und Olivin, 42% Plagioklas, 8% Erz.

Olivin bildet große, teilweise idiomorphe, meistens aber gerundete Einsprenglinge. Der Olivin ist hellgrün, vielfach ist er oberflächlich zu Iddingsit verwittert. Er zeigt Spaltbarkeit nach (010) und (001). Der Achsenwinkel $2V$ ist um 90° . Er ist allgemein negativ, vereinzelt

positiv bis neutral. Der Grundmasseolivin hat dieselben optischen Eigenschaften.

Augit ist graugrün und nur in der Grundmasse vorhanden. Vom Olivin ist er äußerlich nur schwer zu unterscheiden, zumal er auch oberflächlich verwittert ist. Nur die Spaltbarkeit ist hier besser ausgebildet. Zwillingsbildung ist selten. Eine eingehende Untersuchung der optischen Eigenschaften ergab, daß zwei verschiedene Pyroxene vorhanden sind. Der eine Pyroxen zeigte bei mittlerer Doppelbrechung $2V = 54^\circ$ und $c:\gamma = 36^\circ$ der andere niedrige Doppelbrechung, $2V = 34^\circ$ und $c:\gamma = 23^\circ$. Bei dem ersten Augit konnte der Achsenwinkel mit dem Universaldrehtisch und auch aus der Achsenposition eines Zwillings nach (100) bestimmt werden.

Die beiden Augite gehören zu den Pyroxenen mit kleinem Achsenwinkel, den Pigeoniten. Eine spezielle Einordnung ist nicht möglich, da die Größe der Al_2O_3 -Komponente auf Grund dieser optischen Angaben nicht bestimmt werden kann. Im vorliegenden Fall läßt sich nur sagen, daß der erste Pyroxen ein diopsidähnlicher Pigeonit ist, während der zweite mehr MgO und FeO enthält.

Plagioklas ist selten zonar. Der Anorthitgehalt liegt zwischen 60 und 70%. Zwischen Einsprenglingen und Grundmassefeldspat besteht fast kein Unterschied im An-Gehalt.

Erz besteht aus Ilmenit und Magnetit und ist z. T. in Limonit zersetzt. Es ist nicht idiomorph, an den Rändern bräunlich durchscheinend und in der Aufsicht grauschwarz bis bräunlich.

Akzessorisch ist Apatit vorhanden.

Die Struktur des Gesteins ist mikroporphyrisch, die der Grundmasse ist ophitisch. Die Ausscheidungsfolge ist: zunächst Olivin und Plagioklas, in der Grundmasse: Plagioklas, Augit, Olivin und Erz. Als Einsprenglinge messen Plagioklas und Olivin durchschnittlich 0,6 mm. Die Korngrößen der Grundmasse liegen bei 0,2 mm.

Analyse	Niggli-Werte
SiO_2 . . . 47,1	si . . . 103
TiO_2 . . . 1,7	al . . . 20,1
Al_2O_3 . . . 15,5	fm . . . 50,7
Fe_2O_3 . . . 5,0	c . . . 25,5
FeO . . . 8,7	alk . . . 3,7
MnO . . . 0,2	k . . . 0,14
MgO . . . 8,0	mg . . . 0,62
CaO . . . 10,8	c/fm . . . 0,50
Na_2O . . . 1,47	
K_2O . . . 0,34	
H_2O^+ . . . 1,0	
H_2O^- . . . 0,53	
100,34	

Mineralbestand.

	optisch	chemisch
Plagioklas	42,2	44,6
Olivin	} 49,8	7,3
Augit		44,5
Erz	8,0	3,6
	100,0	100,0

Unter den Magmentypen Niggli [6] gehört das Gestein zu den normalgabbroiden mit pyroxenitgabbroidem Einschlag. Unter den Prototypen Trögers [7] kommt es dem „Olivinbasalt“ Nr. 379 am nächsten.

Probe Nr. 98. Basaltmandelstein.

Fundort: Vatnahraun nördl. am Kverkhnúkarani.

Das Gestein ist dicht, grünlichgrau und enthält Mandeln bis zu 0,5 cm Ø, die z. T. mit Chabasit gefüllt sind. Mit bloßem Auge lassen sich die einzelnen Gemengteile nicht unterscheiden.

Durch Ausmessen des Dünnschliffes ergab sich der Mineralbestand zu:

Plagioklas und Chabasit 40%, Olivin und Augit 51%, Erz 9%.

Olivin kommt in oft gerundeten Einsprenglingen vor, die vielfach in ein braunes pleochroitische Material (Iddingsit) umgewandelt sind. Der Pleochroismus des Iddingsits geht von dunkelbraun (γ) nach hellbraun (α). Seine Spaltbarkeit ist die des Olivins. Der Olivin ist optisch neutral ($2V = 90^\circ$) bis negativ. Der Grundmasseolivin ist frisch und von hellgrüner Farbe.

Augit ist graugrünlich und kommt als Einsprengling und auch in der Grundmasse vor. $2V$ schwankt um 48° . $c:\gamma = 34^\circ$.

Plagioklas kommt ebenfalls in zwei Generationen vor. Er ist wenig zonar. Der zonare Charakter ist normal. Der An-Gehalt beträgt im Mittel 65% für die Einsprenglinge wie auch für die Grundmassefeldspäte.

Chabasit kommt in den Mandeln und als Sphärolith in kleineren Gesteinslücken vor. In den Mandeln bildet er ein regelloses Aggregat. Er ist einachsigt negativ. Sein Brechungsindex liegt unter Kanadabalsam. Die Doppelbrechung ist sehr niedrig. Er ist sehr wenig verzwillingt.

Als Sphärolith füllt er Lücken zwischen den Körnern aus. Der optische Charakter der Sphärolithe ist meistens negativ. Licht- und Doppelbrechung sind niedrig. Der Chabasit ist nur zu etwa 1–2% im Gestein vorhanden.

Erz besteht aus Magnetit und Ilmenit und kommt in unregelmäßigen Körnern vor.

Struktur und Textur. Als Einsprengling mißt der Olivin bis 0,6 mm, der Plagioklas und Augit bis 0,3 mm. In der Grundmasse messen Olivin, Augit und Plagioklas etwa 0,1 mm, das Erz 0,2 mm. Die Chabasitkörner in den Mandeln sind bis zu 0,6 mm groß.

Die Ausscheidungsfolge ist: Olivin — Plagioklas und Augit, in der Grundmasse: Plagioklas, Olivin, Augit und Erz. Das Gestein hat Mandelsteintextur. Die Plagioklasleisten sind fluidal um die Olivineinsprenglinge geordnet. Die Grundmasse ist ophitisch.

Analyse	Niggli-Werte
SiO ₂ . . . 46,6	si . . . 98
TiO ₂ . . . 2,4	al . . . 19
Al ₂ O ₃ . . . 15,3	fm . . . 49,6
Fe ₂ O ₃ . . . 3,9	c . . . 27,5
FeO . . . 8,6	alk . . . 3,9
MnO . . . 0,2	k . . . 0,13
MgO . . . 8,92	mg . . . 0,64
CaO . . . 12,15	c/fm . . . 0,56
Na ₂ O . . . 1,70	
K ₂ O . . . 0,36	
H ₂ O ⁺ . . . 0,71	
H ₂ O ⁻ . . . 0,50	
101,34	

Mineralbestand.

	optisch	chemisch
Plagioklas	40	41
Chabasit		1,5
Olivin	51,2	7,4
Augit		43
Ilmenit	8,8	4,6
Magnetit		2,5
	100,0	100,0

Das Gestein ist normalgabbroid mit pyroxenitgabbroidem Einschlag. Unter den Typen von Tröger kommt es dem Sudburit Nr. 393 noch am nächsten.

Probe Nr. 48. Feinkörniger Basalt.

Fundort: Nordostende der Upptippingar, 40 m über der Jökulsá i Axarfirði.

Das Gestein ist hellgrau, feinkörnig und schwach porös. Außer wenigen ca. 2 mm großen Feldspäten lassen sich keine weiteren Minerale unterscheiden.

Durch Ausmessen ergab sich der Mineralbestand zu:

39% Plagioklas, 50% Augit und Olivin, 11% Erz.

Olivin ist hellgrün, vielfach in ein teilweise pleochroitisches hellbraunes Material (Iddingsit) verwittert. Er ist optisch neutral ($2V = 90^\circ$) bis negativ. Er bildet gerundete Einsprenglinge und kommt auch in der Grundmasse vor.

Augit ist hellgrün, nicht pleochroitisch. Er ist meist einachsigt bis schwach zweiachsigt positiv. Vereinzelt ist $2V = 30-40^\circ$ (in Schnitten schief zu γ geschätzt). $c:\gamma$ wurde zu 27 und 39° bestimmt.

Erz besteht aus Ilmenit und Magnetit, ist am Rande rotbraun durchscheinend und grau bis graublau im auffallenden Licht. Es ist idiomorph mit sechseckigen und rhombischen Durchschnitten und umschließt reichlich Augit- und Plagioklaskörner der Grundmasse.

Plagioklas bildet nur wenige Einsprenglinge, die ziemlich isometrisch gebaut sind und die Plagioklase der Grundmasse nur wenig an Größe übertreffen. Der Anorthitgehalt schwankt zwischen 40 und 60%.

Struktur. Als Einsprenglinge haben Plagioklas und Erz einen Durchmesser von 0,4 mm, Olivin und Augit einen solchen von 0,2 mm. In der Grundmasse sind Erz, Augit, Olivin und Plagioklas bis 0,1 mm groß. Die Struktur ist wieder typisch ophitisch. Plagioklas ist demnach im allgemeinen älter als Augit und Olivin, die etwa gleichzeitig mit dem Erz auskristallisierten.

Analyse	Niggli-Werte
SiO ₂ . . 49,1	si . . . 111
TiO ₂ . . 2,04	al . . . 18,5
Al ₂ O ₃ . . 13,9	fm . . . 48,5
Fe ₂ O ₃ . . 3,4	c . . . 26,9
FeO . . 11,82	alk . . . 6,1
MnO . . 0,2	k . . . 0,13
MgO . . 5,8	mg . . . 0,46
CaO . . 11,1	c/fm . . 0,56
Na ₂ O . . 2,4	
K ₂ O . . 0,53	
H ₂ O ⁺ . . 0,64	
H ₂ O ⁻ . . 0,01	
100,94	

Mineralbestand.

	optisch	chemisch
Plagioklas	39,0	44,0
Augit	} 50,0	46,1
Olivin		2,9
Magnetit		3,0
Ilmenit		4,0
	100,0	100,0

Das Gestein ist normalgabbroid mit sehr schwachem pyroxenitgabbroidem Einschlag. Unter den Typen Trögers kommt es dem Hypersthen-Diabas Nr. 392 sehr nahe.

Probe Nr. 41. Porphyrischer Basalt.

Fundort: Gang im Tuffelsen auf dem Gipfel vom Kerlingardyingja. Odáðahraun.

Das Gestein ist dunkelgrau, mit zahlreichen Poren von 0,1 bis 1 mm Ø. Makroskopisch sind durchschnittlich 2 mm lange Feldspatleisten und etwa gleich große Olivineinsprenglinge gut zu erkennen.

Mikroskopisch ist das Gestein vollkristallin wie die drei vorigen, es unterscheidet sich von ihnen vor allem durch seinen stark porphyrischen Charakter. Die Grundmasse besteht aus Erz, Plagioklas, Augit und Olivin. Wegen der Kleinheit der Körner kann man diese nicht näher untersuchen.

Olivin ist als Einsprengling meistens idiomorph, teilweise gerundet und gegenüber den Plagioklaseinsprenglingen xenomorph. Er ist farblos und von gelbgrünen Glasadern durchzogen. 2 V liegt bei 90°.

Plagioklas bildet als Einsprengling große, klare und durchsichtige, einschlußarme Leisten. An-Gehalt: 63%.

Augit und Erz kommen nur in der Grundmasse vor.

Analyse	Niggli-Werte
SiO ₂ . . 47,3	si . . . 103
TiO ₂ . . 1,9	al . . . 18,1
Al ₂ O ₃ . . 14,1	fm . . . 52,3
Fe ₂ O ₃ . . 2,2	c . . . 25,9
FeO . . 11,8	alk. . . 3,7
MnO . . 0,1	k . . . 0,14
MgO . . 8,3	mg . . . 0,55
CaO . . 11,1	c/fm . . 0,50
Na ₂ O . . 1,5	
K ₂ O . . 0,34	
H ₂ O ⁺ . . 0,7	
H ₂ O ⁻ . . 0,5	
99,84	

Die Struktur ist vollkristallin porphyrisch. Nach der fast gleichzeitigen Ausscheidung der Plagioklas- und Olivineinsprenglinge ist die Grundmasse auskristallisiert. Wegen der stark porphyrischen Struktur und der sehr feinkörnigen Grundmasse — die Korngrößen der Grundmasse liegen unter 0,1 mm — bildet dies Gestein den Übergang zu den hypokristallinen Basalten.

Das Gestein ist normalgabbroid.

1. b) Hypokristalline Basalte.

Probe Nr. 57. Basalt.

Fundort: Ostfuß von Brúnnfjall. Kverkhnúkaranar.

Das Gestein ist grauschwarz und enthält Poren bis zu 2 mm $\varnothing$. Außer weißen Feldspäten und gelegentlich einem gelbgrünen Olivinkorn sind makroskopisch keine weiteren Minerale zu erkennen.

Mikroskopisch erhält man folgendes Bild:

Plagioklas, Olivin und Augit bilden Einsprenglinge. Die Grundmasse besteht aus Augit, der von Erzfiedern durchwachsen ist. Vereinzelt finden sich kleine Plagioklase. Die Grundmasse ist von Blasen durchzogen. Sie ist größtenteils und besonders an den Blasenrändern durch reichliche Einlagerung von Erz schwarz und undurchsichtig.

Olivin bildet farblose und mehr oder weniger deutlich idiomorphe Einsprenglinge. Stellenweise sind sie resorbiert. $2V$ liegt um 90° .

Augit ist hellbraun. Als Einsprengling ist er teilweise idiomorph. Er zeigt sehr häufig zonaren Charakter und Sanduhrstruktur. Auch Verzwillingung kommt oft vor. Als Zwillingsebene tritt meist (100) auf, bei diesem Gesetz steht die Achsenebene senkrecht zur Zwillingsebene. Daneben kommt noch eine andere Fläche, wahrscheinlich ($\bar{1}22$) als Zwillingsebene vor.

Bei letzterem Gesetz ist bei beiden Zwillingseindividuen die Richtung der Spaltrisse dieselbe. Beide Individuen löschen gleichzeitig aus, jedoch nicht gerade in bezug auf die Zwillingsebene.

Bei einem Zwilling nach ($\bar{1}22$) war das Individuum 1 so getroffen, daß die Schnittebene senkrecht zu β lag. In der Schnittebene liegen also α_1 und γ_1 . Im Individuum 2 lagen in der Schnittebene γ'_2 und β_2 . Im Zwilling ist die Richtung von γ_1 und β_2 dieselbe, ebenfalls die von α_1 und γ'_2 . Die Achsenebenen der beiden Individuen stehen daher senkrecht aufeinander. $2V$ schwankt von 50 — 54° und $c:\gamma$ von 30 bis 43° . Diese starken Schwankungen sind durch die zonare Struktur bedingt. Bei einem Individuum wurde der zonare Charakter bestimmt:

Kern: $c:\gamma = 40^\circ$. — Hülle: $c:\gamma = 32^\circ$.

Der Kern ist demnach diopsidähnlich. Dies entspricht einer Feststellung von T. F. W. Barth, der in „The Crystallisation Process of Basalt“ [10] zeigte, daß sich die Zusammensetzung des Pigeonits

während des Kristallisationsverlaufes vom Diopsid bis zum Klinohypersthen ändert.

Auch in der Grundmasse findet sich reichlich Augit, doch ist er hier stärker durch Erzeinlagerungen verunreinigt.

Plagioklas ist als Einsprengling leistenförmig bis isometrisch gebaut. Der zonare Charakter ist normal. Der Anorthitgehalt beträgt 63%. Der Plagioklas ist teilweise resorbiert.

Vereinzelt findet sich der Plagioklas auch in der Grundmasse.

Erz ist in Form von zusammenhängenden Fiedern bis zu dichten Wolken in der Grundmasseaugit vorhanden. Im reflektierten Licht ist es eisenschwarz bis bräunlich.

Glas der Grundmasse ist nur stellenweise rotbraun durchscheinend, meist aber opak.

Struktur. Als Einsprengling werden Plagioklas 1 mm, Olivin und Augit 0,5 mm groß.

Analyse	Niggli-Werte
SiO ₂ . . . 46,4	si . . . 102
TiO ₂ . . . 2,1	al . . . 20,7
Al ₂ O ₃ . . . 16,0	fm . . . 48
Fe ₂ O ₃ . . . 4,0	c . . . 26,1
FeO . . . 11,1	alk . . . 5,2
MnO . . . 0,15	k . . . 0,18
MgO . . . 6,3	mg . . . 0,50
CaO . . . 11,1	c/fm . . . 0,54
Na ₂ O . . . 2,0	
K ₂ O . . . 0,7	
H ₂ O ⁺ . . . 0,77	
H ₂ O ⁻ . . . 0,10	
100,72	

Das Gestein ist normalgabbroid.

Probe Nr. 3. Basalt-Mandelstein.

Fundort: Sprengisandur, unfern Fjörungssaldavatn.

Das Gestein ist grauschwarz und zeigt zahllose Poren von durchschnittlich 4 mm Ø. Bis zu 1 cm große Blasenräume sind mit Anorthit ausgefüllt. Makroskopisch sind außer Plagioklas keine weiteren Minerale zu erkennen.

Mikroskopisch erkennt man in der teilweise opaken Grundmasse Einsprenglinge von Plagioklas, Augit und Olivin. Das Gestein ähnelt sehr dem vorigen (Nr. 57).

Olivin ist als Einsprengling farblos bis hellgrün, idiomorph, teilweise gerundet und resorbiert. 2 V liegt um 90°.

Augit ist hellbraun und sehr selten verzwillingt. 2 V liegt um 54°. c:γ = 32°. Der Grundmasseaugit enthält sehr viel Erzeinlagerungen.

Plagioklas ist als Einsprengling leistenförmig bis isometrisch gebaut. Die sehr schmalen Leisten der Grundmasse machen etwa $\frac{1}{4}$ von deren Volumen aus. Der An-Gehalt ergab sich zu 64%. Der zonare Charakter ist normal.

Der Anorthit in den Blasenausfüllungen zeigt vereinzelt Zwillingslamellen. Er ist optisch neutral bis negativ. Dispersion ist $v > \dot{o}$. Die Lichtbrechung ist $n_\gamma = 1,58$, $n_\alpha = 1,57$.

Die Doppelbrechung $\gamma - \alpha = 0,01$. In einem Schnitt $\perp \gamma$ ist $\alpha: (010) = 53^\circ$. Der Anorthitgehalt ist demnach gegen 90%.

Grundmasse besteht aus Plagioklas, Augit und sehr wenig, teilweise rotbraun durchscheinendem Glas. Der Augit ist von Erz-fiedern durchwachsen.

Struktur und Textur. Einsprenglinge von Plagioklas werden durchschnittlich 1,1 mm, solche von Olivin und Augit 0,4 mm groß. Die Struktur ist ophitisch. Die Ausscheidungsfolge ist: Plagioklas — Olivin und Augit — schließlich Grundmasse. Das Gestein besitzt Mandelsteintextur.

Analyse	Niggli-Werte
SiO ₂ . . 47,6	si . . . 104
TiO ₂ . . 2,4	al . . . 21,6
Al ₂ O ₃ . . 16,8	fm . . . 45,2
Fe ₂ O ₃ . . 3,3	c . . . 29,7
FeO . . 7,0	alk . . . 3,5
MnO . . 0,14	k . . . 0,19
MgO . . 7,7	mg . . . 0,63
CaO . . 12,7	c/fm . . . 0,66
Na ₂ O . . 1,35	
K ₂ O . . 0,48	
H ₂ O ⁺ . . 0,70	
H ₂ O ⁻ . . 0,15	

101,22

Das Gestein ist pyroxenitgabbroid.

Probe Nr. 44. Grobporige Basaltlava.

Fundort: Mývatns Oeraefi, nahe Námufjall, bei den Solfataren.

Das Gestein ist grauschwarz und enthält Poren bis zu 1 cm $\varnothing$. Makroskopisch sind keine Minerale zu erkennen.

Mikroskopisch finden sich in einer fast opaken Grundmasse Einsprenglinge von Plagioklas und Olivin. Augit ist nicht vorhanden.

Olivin ist farblos, idiomorph, teilweise gerundet und resorbiert. 2 V liegt um 90°.

Plagioklas ist leistenförmig bis isometrisch. Er enthält Glaseinschlüsse, die von teilweise erfüllten, langgestreckten und reihenweise angeordneten Hohlräumen durchzogen sind. An-Gehalt = 70%.

Die Grundmasse ist sehr feinkörnig. Sie besteht aus opaken Erzpartikeln und sehr wenig Glas und macht etwa $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ des Volumens an. Die Einsprenglinge sind gleichmäßig über die ganze Masse verteilt.

Struktur und Textur. Als Einsprengling wird der Plagioklas bis zu 1,2 mm, der Olivin bis zu 0,5 mm groß. Nach der ungefähr gleichzeitigen Ausscheidung von Olivin und Plagioklas ist die Grundmasse auskristallisiert. Die Textur ist stark porös.

Analyse	Niggli-Werte
SiO ₂ . . . 50,0	si . . . 113
TiO ₂ . . . 1,3	al . . . 18,1
Al ₂ O ₃ . . . 13,6	fm . . . 51,6
Fe ₂ O ₃ . . . 2,9	c . . . 27,2
FeO . . . 13,0	alk . . . 3,1
MnO . . . 0,25	k . . . 0,17
MgO . . . 6,4	mg . . . 0,46
CaO . . . 11,2	c/fm . . . 0,53
Na ₂ O . . . 1,2	
K ₂ O . . . 0,4	
H ₂ O ⁺ . . . 0,5	
H ₂ O ⁻ . . . 0,06	
100,81	

Das Gestein ist normalgabbroid.

Probe Nr. 32. Feinporiges Basaltglas.

Fundort: Westlicher Hrafninnuhryggur.

Makroskopisch ist das Gestein grauschwarz, dicht und von mattem Glanz.

Mikroskopisch besteht es aus einem opaken, teilweise dunkelbraun durchscheinenden Glas.

Das Gestein ist vollglasig mit einer feinschlierigen Struktur und ist von zahllosen kleinen Blasen durchsetzt.

Analyse	Niggli-Werte
SiO ₂ . . . 50,5	si . . . 131
TiO ₂ . . . 2,7	al . . . 20,5
Al ₂ O ₃ . . . 13,5	fm . . . 45,7
Fe ₂ O ₃ . . . 4,9	c . . . 27,7
FeO . . . 11,0	alk . . . 6,1
MnO . . . —	k . . . 0,15
MgO . . . 3,2	mg . . . 0,34
CaO . . . 10,0	c/fm . . . 0,61
Na ₂ O . . . 2,05	
K ₂ O . . . 0,55	
H ₂ O ⁺ . . . 0,14	
H ₂ O ⁻ . . . 0,04	
98,58	

Das Gestein ist normalgabbroid. Auffallend ist der geringe MgO -Gehalt.

2. Tuffe.

Unter dieser Gesteinsgruppe wurden 3 Palagonittuffe und 1 Basalttuff zusammengefaßt. Die Entstehung der Palagonittuffe ist von M. A. Peacock [4] eingehend beschrieben worden. Die hier untersuchten Palagonittuffe sind von grünlicher bis gelbbrauner Farbe und enthalten Glasbruchstücke. Der Basalttuff ist sehr feinkörnig.

Probe Nr. 31. Palagonittuff.

Fundort: Westlich Sandvatn nördl. von Mývatn.

Das Gestein ist ein ziemlich dichter Tuff von bräunlicher Farbe mit kleineren und größeren grünscharzen Flecken.

Mikroskopisch erhält man folgendes Bild: Brocken eines gelbgrünen, sehr stark blasigen Glases und opake Körner, die wohl zum größten Teil aus Erz bestehen, werden durch ein dunkelbraunes Glas voller Limonitpartikel, dem Palagonit, zusammengehalten.

Vereinzelt finden sich Einsprenglinge von Plagioklas, Augit und Olivin, die z. T. zufällig begrenzte Bruchstücke sind.

Plagioklas wird bis zu 1 mm groß. Der Anorthitgehalt ergibt sich zu 60%.

Augit ist graugrünlich und wird bis zu 0,3 mm groß. Er zeigt Sanduhrstruktur. $2V = 55^\circ$. $c:\gamma = 40^\circ$.

Olivin ist sehr selten. Er ist farblos, teilweise idiomorph und zeigt Glaseinschlüsse. Er wird bis 0,2 mm groß. $2V$ liegt bei 90° . Die Brocken des gelbgrünen Glases zeigen oft Fließtextur.

Nr. 30. Palagonittuff.

Fundort: westlich Sandvatn nördlich Mývatn.

Das Gestein ist ein grünlicher Tuff mit schwarzen Glasbruchstücken.

Mikroskopisch ist es dem vorigen sehr ähnlich (Nr. 31). In einem dunkelbraun bestäubten Glas finden sich Brocken eines grünlichbraunen, blasigen, gleichmäßigen Glases neben vereinzelt opaken Massen, die im auffallenden Licht grauschwarz und schwach glänzen und wohl aus Eisenerz bestehen. Die Brocken des grünlichbraunen Glases sind häufig von einer dünnen, feingeschichteten Zone eines farblosen Glases umgeben. Sie enthalten Kristalle von Plagioklas, gelbgrünem Pyroxen, farblosem Olivin neben opaken, stäbchenförmigen Mikrolithen. Der Plagioklas wird bis 0,3 mm groß, Augit, Olivin und Mikrolithe bis 0,1 mm.

Nr. 19. Palagonittuff.

Fundort: Krisuvik-Weg.

Das Gestein ist ein gelbbrauner, ziemlich bröckeliger Tuff. U. d. M. sieht man, daß nur ein Teil der Masse als hellgrünes, blasiges Glas er-

halten ist. Das Glas ist teilweise nur in Rissen und an Blasenwänden, teilweise aber vollständig in ein gelbbraunliches, z. T. doppelbrechendes Material zersetzt. Das Glas hat einen Brechungsindex von 1,60. Die doppelbrechende Substanz, ist in den Blasenräumen gelegentlich sphärolithisch ausgebildet und hat γ in der Längsrichtung der radial gestellten Fasern. Ihre Lichtbrechung beträgt 1,57 bis 1,58 (Chlorit).

Grünlicher Augit ($2V = \text{ca. } 40^\circ$) und farbloser Olivin ($2V = 90^\circ$) kommen in Kristallen bis zu 0,1 mm Größe vor.

Plagioklas bildet bis 0,4 mm große Leisten. An-Gehalt 63%.

Probe Nr. 60. Basalttuff.

Fundort: SW-Ecke des Weges zwischen Ljósavatn und Skjál-fandafljót.

Makroskopisch besteht das Gestein aus einem wenig verfestigten Gemenge von grauen und schwarzen Körnern.

Mikroskopisch besteht es aus Glas, Olivin, Augit, Plagioklas und Erz bei einer Korngröße von 0,1 bis 0,2 mm.

Das bräunliche Glas hat einen Brechungsindex gleich wie Kanadabalsam.

Der optisch positive Olivin ist grünlich und teilweise braun zersetzt. Es wurde auch ein völlig idiomorphes, nicht zersetztes Korn gefunden, das gut ausgebildete Kristallflächen besaß.

Mengenmäßig stehen an erster Stelle grüner Augit, Olivin an zweiter, dann folgt Plagioklas von mittlerem An-Gehalt, während Glas und Erz in geringerer Menge vorhanden sind.

Analysen der Tuffe.

	31	30	19	60
SiO ₂	47,1	50,3	40,2	47,1
TiO ₂	2,4	1,7	1,9	1,9
Al ₂ O ₃	14,2	15,0	14,5	13,8
Fe ₂ O ₃	4,9	3,6	12,6	5,9
FeO	7,9	9,31	5,6	7,0
MnO	0,2	0,2	0,25	0,18
MgO	4,9	3,91	6,0	6,7
CaO	9,1	7,9	6,8	10,9
Na ₂ O	1,6	2,32	1,9	1,35
K ₂ O	0,5	0,93	0,3	0,3
H ₂ O ⁺	2,9	1,82	5,0	2,38
H ₂ O ⁻	3,35	1,71	5,4	2,22
	99,05	98,70	100,45	99,73

Bei Nr. 30 und 31 ist der Wassergehalt niedrig und der Gehalt an CaO und FeO hoch, während bei Nr. 19 der Gehalt an H₂O höher und der an CaO und FeO niedriger ist. Man kann hieraus schließen, daß das Glas von Nr. 19 viel stärker verwittert ist als bei Nr. 30 und 31.

Dies wurde auch mikroskopisch gefunden. Der Basaltuff Nr. 60 schließt sich abgesehen vom H_2O -Gehalt vollkommen an den Chemismus der Basalte an.

3. Saure Ergußgesteine.

Probe Nr. 36. Vollglasiger Obsidian.

Fundort: Hrafninnuhryggur.

Makroskopisch ist das Gestein ein dunkles Glas von muscheligem Bruch.

Mikroskopisch enthält das hellbräunliche Glas nur ganz wenige, kleine Blasen. Es enthält keine kristallinen Gemengteile, sondern nur einige kleine Mikrolithen. Von einem Obsidian desselben Fundortes gibt W. O. George [12] die Lichtbrechung und das spez. Gewicht an: $n = 1,488 \pm 5$; $s = 2,389$.

Analysen:	36	14		36	14
SiO_2 . . .	74,0	75,01	si	396	431
TiO_2 . . .	0,31	0,33	al	38,6	41,5
Al_2O_3 . . .	12,2	12,27	fm	21,2	18
Fe_2O_3 . . .	1,4	0,78	c	11,2	11,5
FeO	2,7	2,78	alk	29,0	29
MnO	0,1	0,06	k	0,40	0,36
MgO	0,38	0,08	mg	0,19	0,05
CaO	1,97	1,87	c/fm	0,53	0,64
Na_2O	3,83	3,36			
K_2O	2,67	2,80			
H_2O^+	0,25	0,25			
H_2O^-	0,04	0,13			
	99,85	99,98			

Der Obsidian vom Hrafninnuhryggur entspricht am ehesten noch den trondhjemitischen Magmen, jedoch ist das „k“ etwas zu hoch. Unter den Prototypen von Tröger kommt er dem Alsbachit Nr. III am nächsten. Die Analyse Nr. 14 (Tabelle I) eines Obsidians vom Hrafninnuhryggur (Analytiker Ferguson) stimmt mit der Analyse Nr. 36 überein.

Probe Nr. 12. Poröser Obsidian.

Fundort: Askja.

Das Gestein ist feinporös bis glasig dicht und von dunkler Farbe. Es zeigt keinen muscheligen Bruch sondern glatte und ebene Bruchflächen.

Mikroskopisch sieht man in dem gelbbräunlichen Glas Einsprenglinge von Plagioklas und Augit und schmale Apatitnadeln. Der Brechungsindex des Glases liegt unter Kanadabalsam (1,54). Wellige Reihen sehr zahlreicher langgestreckter Blasenräume machen die Fließtextur deutlich. Besonders gut zu erkennen ist diese an einer

Stelle, die dadurch gebildet worden ist, daß ein fremdes Tuffstück in die noch flüssige Masse gefallen und teilweise zu einem dunkelbraunen Glas umgeschmolzen ist. In diesem Bruchstück befinden sich viele, im auffallenden Licht braune Erzkörner und ein Augitkorn. Das letztere ist rundlich angeschmolzen und von grünlicher Farbe. Es zeigt Einschlüsse von braunem Glas und enthält Gasblasen. $c:\gamma$ wurde zu 38° bestimmt.

Die Augiteinsprenglinge im Obsidianglas sind von grüner Farbe. Teilweise sind sie so aufgeschmolzen, daß sie nach der c-Achse gestreckte Nadeln bilden, deren Oberflächen allseitig gerausht sind. $2V = 60^\circ$; $c:\gamma = 44^\circ$.

Plagioklas bildet gerundete, stark zonare Einsprenglinge. n_a liegt über Kanadabalsam (1,54). Er ist positiv, $2V$ ist annähernd 75° . Der An-Gehalt geht bis 60%.

Akzessorisch finden sich schmale Nadeln von Apatit im Glas und auch im Plagioklas.

Struktur. Als Einsprengling werden Plagioklas bis 1 mm, Augit bis 0,4 mm, Apatit bis 0,3 mm und Erz bis 0,2 mm groß. Das Gestein ist hypohyalin-porphyrisch.

Probe Nr. 10. Bimstein.

Fundort: Askja.

Das Gestein besteht aus einem hellgelben, sehr porösen Glas.

Mikroskopisch sieht man in dem Glas nur ganz wenige Mikrolithe, die aus Plagioklas, Augit und Apatit bestehen. Der Brechungsindex des Glases liegt unter Kanadabalsam (1,54).

Fließtextur ist deutlich zu erkennen.

Analysen:	12	10		12	10
SiO ₂ . . .	71,3	70,5	si	324	336
TiO ₂ . . .	0,86	0,75	al	34,2	35,7
Al ₂ O ₃ . . .	12,7	12,7	fm	28,7	26,0
Fe ₂ O ₃ . . .	2,2	2,2	c	16,6	15,4
FeO	3,15	2,7	alk	20,5	22,9
MnO	—	—	k	0,31	0,29
MgO	1,34	1,02	mg	0,43	0,40
CaO	3,40	3,02	c/fm . . .	0,58	0,59
Na ₂ O	3,20	3,56			
K ₂ O	2,15	2,12			
H ₂ O ⁺	0,27	0,78			
H ₂ O ⁻	0,02	0,11			
	100,59	99,46			

Der Obsidian Nr. 12 und der Bimstein Nr. 10 sind beide von der Askja. Ihre Analysen stimmen gut überein. Dem Chemismus nach gehören sie zu den normalgranitischen Magmen. Jedoch ist das „si“ etwas zu hoch.

4. Auswürfling.

Probe Nr. 50. Auswürfling.

Fundort: 1 km südl. der Uppittingar an der Jökulsá i Axarfirði.

Makroskopisch ist das Gestein feinkörnig, mit rauhen Bruchflächen und von weißer Farbe.

Mikroskopisch besteht es aus Quarz, Cordierit, Natronalunit und Glas.

Quarz ist xenomorph und stark angeschmolzen. Er bildet lap-pige Körner mit zackiger Umrandung.

Ta-

Nr.	Fundort	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO
I. Tertiäre							
1	Akrafjall Hvalfjörður	46,07	13,70	7,53	7,09	5,09	11,79
2	Holmatindur						
	Eskifjörður . . .	48,79	11,96	2,51	12,10	5,60	10,15
II. Diluviale							
3	Keflavik Gullbringu						
	Sýsla	45,82	15,30	0,89	11,97	7,86	10,81
4	Reykjavik	48,06	12,14	4,89	9,04	9,80	12,23
5	Hafnarfjörður . . .	45,10	9,58	5,37	10,59	14,24	10,18
III. Postglaziale							
6	Grindavik						
	Gullbringu Sýsla .	43,83	14,70	1,47	6,81	19,08	11,85
7	Grundafjord	47,27	14,44	0,97	10,15	10,30	11,73
8	Allmannagjá nahe						
	Thingvellir	47,67	15,81	1,70	10,41	8,08	12,23
9	Skaftáreldhraun						
	(Katla 1783)	49,56	10,36	7,04	8,19	6,04	11,66
10	Katla 1918	47,68	12,54	3,44	12,34	5,25	9,58
11	(Olivintrachybasalt)						
	Raudímelur	46,38	15,06	2,76	9,73	6,75	9,74
12	Heklalava nahe						
	Naefrholt	53,39	13,37	2,07	10,62	3,30	6,90
IV. Saure							
13	Berufjordskard						
	tertiär	81,08	11,45	—	0,21	—	0,46
14	Hrafninnuhryggur						
	postglazial	75,01	12,27	0,80	2,78	0,08	1,87
15	Baula, Mýra Sýsla						
	tertiär	74,38	11,86	1,92	1,11	0,19	1,26
16	Dómadalshraun Tor-						
	fajökull, postglazial	69,81	13,85	3,21	—	0,43	1,38
17	Dómadalshraun Tor-						
	fajökull, postglazial	67,17	15,27	1,58	2,41	0,85	2,33
18	Snaefellsjökull terciär	60,60	17,55	1,17	6,08	2,04	4,02

Cordierit ist meistens idiomorph, mehr oder minder kurzprismatisch ausgebildet. Er zeigt rechtwinklige Spaltbarkeit und gerade Auslöschung. Er ist zweiachsig negativ. Dispersion: $v > \rho$. Die Lichtbrechung liegt etwas über Kanadabalsam. Die Doppelbrechung ist etwa gleich der des Quarzes. Er ist schwachgrau, nicht pleochroitisch. Teilweise ist er auch verzwilligt.

Natronalunit bildet Bündel von Fasern, in deren Längsrichtung γ liegt. Spaltbarkeit nach der Basis ist deutlich. Der einachsige *belle* 1.

Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	MnO	CO ₂	Summe
Basalte.								
1,64	0,98	3,83	0,42	1,12	0,78	0,32	—	100,36
2,40	0,70	4,17	0,37	0,40	0,65	0,21	0,41	100,59 ¹⁾
Basalte.								
1,96	1,46	2,61	0,44	0,24	0,38	—	—	99,74
2,07	0,31	1,55	0,07	0,10	0,04	0,17	—	100,48 ¹⁾
2,31	0,19	2,17	0,17	0,49	0,16	—	—	100,55
Basalte.								
1,18	0,14	0,46	0,05	—	0,25	0,12	—	99,94 ¹⁾
1,86	0,18	2,36	0,12	0,33	0,09	0,19	—	100,12 ¹⁾
1,98	0,27	2,17	0,10	0,21	0,10	0,16	—	100,89
1,86	0,63	4,16	0,06	0,29	0,25	—	—	100,10
2,43	0,88	5,01	0,23	0,44	0,15	—	—	99,97
3,07	1,02	3,68	1,07	—	0,35	0,42	—	100,03 ¹⁾
3,84	1,19	2,28	1,24	1,37	0,08	0,20	—	99,85
Ergußgesteine.								
2,30	3,64	—	—	0,60	—	—	—	99,74
3,36	2,80	0,33	0,02	0,25	0,13	0,06	—	99,98 ¹⁾
4,62	3,56	0,32	0,09	0,27	0,42	0,10	—	100,10
5,56	4,40	1,06	—	—	—	—	—	99,70
6,20	3,09	0,29	0,10	0,63	0,08	0,08	—	100,08
3,97	2,73	0,92	0,32	—	0,20	0,35	—	99,95

¹⁾ Einschließlich S, SO₃, Cl, NiO, Cr₂O₃, V₂O₅ usw.

positive Charakter wurde im Natriumlicht mit dem Glimmerblättchen überprüft. Aus mehreren Messungen ergab sich die Lichtbrechung zu: $n\gamma = 1,576$, $n\alpha = 1,565$.

Die Doppelbrechung $\gamma - \alpha$ ist also 0,011. Winchell [8] gibt folgende Daten für den Natronalunit an: $No = \alpha = 1,568$ und $Ne - No = \gamma - \alpha = 0,01$. Die Messungen stimmen gut mit diesen Daten überein.

Man könnte sich die Bildung des Natronalunits so vorstellen, daß Schwefelsäuredämpfe, vielleicht Solfatarendämpfe, auf albitreichen Plagioklas eingewirkt haben. Ein albitreicher Plagioklas konnte in einem zweiten Dünnschliff, der von einem anderen Handstück des gleichen Gesteins stammt, nachgewiesen werden. Eine analoge Bildung von Alunit aus Sanidin durch Solfatarendämpfe ist von V. Leinz [9] beschrieben worden.

Das Glas ist farblos, sein Brechungsindex ist unter Kanadabalsam.

Analyse: 50	
SiO ₂ . . .	81,8
TiO ₂ . . .	0,19
Al ₂ O ₃ . . .	11,48
Fe ₂ O ₃ . . .	0,66
FeO . . .	1,14
MnO . . .	—
MgO . . .	0,61
CaO . . .	1,05
Na ₂ O . . .	1,08
K ₂ O . . .	1,93
H ₂ O ⁺ . . .	0,31
H ₂ O [—] . . .	0,03
100,28	

si	65,2
al	54,1
fm	18,7
c	9,1
alk	18,1
k	0,55
mg	0,49
c/fm	0,40

Bei dem Auswürfling Nr. 50 ist durch den hohen Kieselsäuregehalt die Gegenwart von freiem Quarz möglich. Der Überschuß von „al“ über „fm“ + „c“ + „alk“ ist zum größten Teil durch die Anwesenheit des Cordierits und nur zum kleineren Teil durch den Natronalunit bedingt.

II. Island als petrographische Provinz.

Island ist das Land in Europa, welches die meisten rezenten Vulkane aufweist. Verfolgt man die vulkanische Tätigkeit in die geologische Vergangenheit zurück, so stellt man fest, daß seit dem mittleren Tertiär Island mit geringen Unterbrechungen Schauplatz magmatischer Tätigkeit war. Eine Übersicht über die Art des geförderten Materials gibt folgende Darstellung:

Alluvium	rezente Laven
Diluvium	Dolerite, Basaltlaven und Palagonitbildung
Pliozän	Ausklingen der tertiären magmatischen Tätigkeit
Miozän und älter	Plateaubasalte mit Intrusionen von: Granophyr, Dolerit, Gabbro.

M. A. Peacock [3] gibt 1924 eine Anzahl neuerer, eigener und fremder Analysen (Tabelle 1). Von diesen Analysen wurden die Niggli-Werte ausgerechnet und in Tabelle 2 aufgeführt. Tabelle 3 enthält die Niggli-Werte der eigenen Analysen.

Tabelle 2.

Nr.	si	al	fm	c	alk	k	mg	c/fm	Magmentyp n. Niggli
I. Tertiäre Basalte.									
1	109	19	46	30	5	0,28	0,55	0,65	normalgabbroid mit pyroxenitgabbroidem Einschlag.
2	119	17	50	26	7	0,15	0,45	0,52	normalgabbroid.
II. Diluviale Basalte.									
3	99	20	49	25	6	0,33	0,53	0,51	normalgabbroid.
4	99	15	53,5	27	4,5	0,10	0,66	0,51	issitisch
5	85	10,5	64	21	4,5	0,05	0,70	0,33	hornblenditisch
III. Postglaziale Basalte.									
6	76	15	61	22	2	0,10	0,83	0,36	hornblenditisch
7	99	18	52	26	4	0,07	0,64	0,51	normalgabbroid
8	102	20	47,5	28	4,5	0,10	0,59	0,59	normalgabbroid mit pyroxenitgabbroidem Einschlag
9	118	14,5	50	30	5,5	0,19	0,57	0,59	issitisch (si ist zu hoch)
10	115	18	50	25	7	0,19	0,43	0,50	normalgabbroid
11	106	20,5	47	24	8,5	0,18	0,54	0,51	theralithgabbroid
12	151	22	44	21	13	0,17	0,35	0,48	theralithisch
IV. Saure Ergußgesteine.									
13	678	56,5	1,5	4	38	0,51		2,6	?
14	431	41,5	18	11,5	29	0,36	0,05	0,64	trondhjemitisch
15	417	39	15,5	7,5	38	0,34	0,23	0,50	alkaligranitisch
16	300	39	15	7	39	0,34		0,49	nordmarkitisch-pulaskitisch
17	279	37,5	19	10,5	33	0,25	0,38	0,55	„
18	205	35	31,5	14,5	19	0,31	0,36	0,47	nosykomitisch

Tabelle 3.

Nr.	si	al	fm	c	alk	k	mg	c/fm	Magmentyp n. Niggli
I. Dolerite.									
61	103	20,1	50,7	25,5	3,7	0,14	0,62	0,50	normalgabbroid mit pyroxenitgabbroidem Einschlag
98	98	19	49,6	27,5	3,9	0,13	0,64	0,56	"
48	111	18,5	48,5	26,9	6,1	0,13	0,46	0,56	normalgabbroid mit schwachem pyroxenit gabbroidem Einschl.
II. Basalte.									
41	103	18,1	52,3	25,9	3,7	0,14	0,55	0,50	normalgabbroid
57	102	20,7	48	26,1	5,2	0,18	0,50	0,54	"
3	104	21,6	45,2	29,7	3,5	0,19	0,63	0,66	pyroxenitgabbroid
44	113	18,1	51,6	27,2	3,1	0,17	0,46	0,53	normalgabbroid
32	131	20,5	45,7	27,7	6,1	0,15	0,34	0,61	"
III. Saure Ergußgesteine									
36	396	38,6	21,2	11,2	29	0,40	0,19	0,53	trondhemitisch
12	324	34,2	28,7	16,6	20,5	0,31	0,43	0,58	normalgranitisch
10	336	35,7	26	15,4	22,9	0,29	0,40	0,59	"
IV. Auswürfling.									
50	652	54,1	18,7	9,1	18,1	0,55	0,49	0,49	

Wenn man das Niggliche Schema anwendet, so findet man, daß die meisten Analysen der pazifischen Reihe angehören, unter den von M. A. Peacock angeführten Analysen finden sich jedoch auch einige der atlantischen Reihe. Für die atlantischen Gesteine ist das Auftreten von Ägirinaugit und Alkalifeldspäten (Albit, Anorthoklas und Orthoklas) — letztere kommen nur bei den sauren Gesteinen vor — charakteristisch. Die Kalkalkaligesteine enthalten an ihrer Stelle Pigeonite und Plagioklase.

Die Gesteine der atlantischen und pazifischen Reihe lassen sich in je 5 Magmentypen einteilen (s. Tab. 4 u. 5).

In den Abb. 1 und 2 sind diese vereinfachten Differentiationsdiagramme dargestellt. Aus ihnen geht der atlantische (Abb. 1) und der pazifische Charakter (Abb. 2) gut hervor. Die Isofalie der atlantischen Serie liegt bei $si = 200$, die der pazifischen bei $si = 290$. Die Höhe der Isofalien ist durch das größere „fm“ und kleinere „al“ — gegenüber den Prototypen der pazifischen und atlantischen Reihen — bedingt.

Für einen anderen Teil der britanno-arktischen Provinz, die nord-britisch-tertiäre Provinz, hat C. Burri [11] ähnliche Verhältnisse nach-

Tabelle 4.
Kalkalkaligesteine.

Gestein	si	al	fm	c	alk	k	mg	c/fm	Magmentyp n. Niggli	Zahl der Ana- lysen
Pikrit basalte .	80	12,7	62,5	21,5	3,3	0,08	0,77	0,35	hornblendi- tisch	2
Basalt . .	106	18,5	49,6	27,1	4,8	0,17	0,55	0,55	normal- bis pyroxenit- gabbroid	15
Basalt . .	131	20,5	45,7	27,7	6,1	0,15	0,34	0,61	normal- gabbroid	1
Obsidian u. Bimstein	330	35	27,3	16	21,7	0,30	0,42	0,59	normal- granitisch	2
Obsidian .	414	40	19,6	11,4	29	0,38	0,12	0,58	trondhjemi- tisch	2

Tabelle 5.
Gesteine der Natronreihe.

Gestein	si	al	fm	c	alk	k	mg	c/fm	Magmentyp nach Niggli
Olivintrachy- basalt Nr. 11	106	20,5	47	24	8,5	0,18	0,54	0,51	theralith- gabbroid
Heklalava Nr. 12 . . .	151	22	44	21	13	0,17	0,35	0,48	theralithisch
Trachyandesit Nr. 18 . . .	205	35	31,5	14,5	19	0,31	0,36	0,47	nosykomitisch
Natrontrachyt Nr. 17 . . .	279	37,5	19	10,5	33	0,25	0,38	0,55	nordmarkitisch- pulaskitisch
Rhyolit Nr. 15	417	39	15,5	7,5	38	0,34	0,23	0,50	alkaligranitisch

gewiesen. Seine zusammenfassende Bemerkung über diese Provinz möchte ich auch für Island gelten lassen:

„In den Einbruchgebieten größten Maßstabes, wie Nordatlantischer und Indischer Ozean, kam es zur Ausbildung von Provinzen, deren Differentiation zwar allgemein pazifisch ist (niedriges alk und hohes c), deren fm aber auf Kosten des al ungewohnt hoch ist. Dadurch wird die Differenz (al — alk) bedeutend geringer als dies sonst bei pazifischen Provinzen der Fall ist. Als Nebentendenz tritt ge-

wöhnlich Differentiation vom atlantischen Typ auf, die z. T. auch das Merkmal des hohen fm zeigt.“

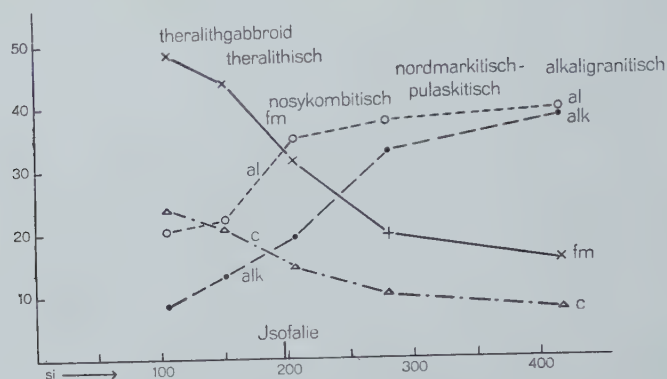


Abb. 1. Differentiationsdiagramm isländischer Natrongesteine.

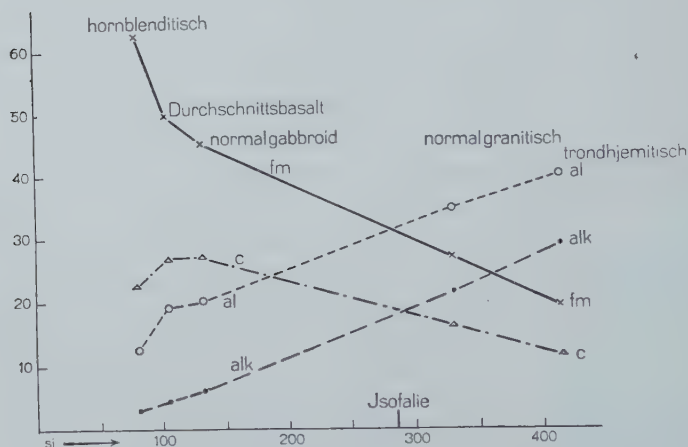


Abb. 2. Vereinfachtes Differentiationsdiagramm der Kalkalkaligesteine Islands.

Zusammenfassung.

Von dem zentralen Teil Islands werden 16 Gesteine: 8 Basalte, 4 Tuffe, 3 saure Ergußgesteine und ein Auswürfling, chemisch analysiert und mikroskopisch untersucht. Hervorgehoben sei ein Basaltglas vom Hrafninnuhryggur mit besonders niedrigem MgO-Gehalt und der Auswürfling, der Quarz, Cordierit, Natronalunit und Glas enthält. Das Auftreten von Natronalunit wird durch die Einwirkung von Schwefelsäuredämpfen auf Albit erklärt.

Eine Untersuchung des Gesteinschemismus auf Grund der eigenen und der von Tyrell und Peacock veröffentlichten Analysen ergibt

das Vorkommen von Gesteinen pazifischen Charakters neben einigen der atlantischen Reihe. Ähnliche Verhältnisse liegen auch in der nord-britisch-tertiären Provinz vor, wie durch C. Burri festgestellt wurde.

Literaturverzeichnis.

- (1) M. Trautz, Die Kverkfjöll und die Kverkhntúkaránar im Hochland von Island. Z. d. Ges. f. Erdkunde. Berlin 1914. — (2) Derselbe, Am Nordrand des Vatnajökull im Hochland von Island. Petermanns Mitt., 1919, S. 122—196, 223—229. — (3) M. A. Peacock, A Contribution to the Petrography of Iceland. Trans. Geol. Soc. Glasgow XVII, Part. 2, 1924—1925. — (4) G. W. Tyrell u. M. A. Peacock, The Petrology of Iceland. Trans. Roy. Soc. Edinburgh, LV, 1927. — (5) H. v. Philipsborn, Tabellen zur Berechnung von Mineral- und Gesteinsanalysen. Leipzig 1933. — (6) P. Niggli, Gesteins- und Mineralprovinzen. Berlin 1923. — (7) W. Tröger, Spezielle Petrographie der Eruptivgesteine. Berlin 1935. — (8) A. N. Winchell, Elements of optical Mineralogy. London 1933. — (9) V. Leinz, Alunit-Diaspor-Neubildungen in liparitischen Tuffen von Sumatra. Geologische Rundschau Bd. 23a, 1933. — (10) T. F. W. Barth, The Crystallization Process of Basalt. Amer. J. Sc. XXXI, 1936. — (11) C. Burri, Kritische Zusammenfassung unserer Kenntnisse über die Differentiationstypen postmesozoischer Vulkangebiete. Schweiz. Mineralog. u. Petrogr. Mitteilungen Bd. VII, H. 2, 1927. — (12) W. O. George, The Relation of the Physical Properties of Natural Glasses to their Composition. The Journ. of Geology, 1924.

Mikroskopische, röntgenographische und chemische Untersuchung einiger Proben des estländischen Blauen Tons.*)

Mitt. aus dem Mineralogisch-Geologischen Institut der Universität Rostock.

Von **W. Pralow**, Seestadt Rostock.

Mit 7 Abbildungen im Text.

Im Anschluß an die im Mineralogisch-Geologischen Institut der Universität Rostock von Schlünz [17, 18] bearbeiteten Diluvial-, Tertiär-(Oligozän) und Jura-(Lias ϵ)-Tone war es von besonderem Interesse zu erfahren, ob und welche Unterschiede zwischen diesen und einem der ältesten Tone der Erdgeschichte, dem „Blauen Ton“ Estlands, bestehen. Weiter sollte untersucht werden, ob eine Abhängigkeit des FeS_2 -Gehaltes von der „grünen“ Farbe des „Blauen Tons“ besteht.

Die Proben wurden durch die freundliche Vermittlung des Herrn Prof. Dr. A. Öpik, Dorpat, von der A.G. Zementfabrik Port Kunda, Estland, in Papier eingeschlagen, in zugelöteten Blechdosen bergfeucht angeliefert. Hierfür danke ich an dieser Stelle herzlich.

Mit dem geologischen Alter des Blauen Tons hat sich u. a. H. Scupin [20a] beschäftigt. Er rechnet den unteren Hauptteil des Blauen Tons noch dem Präkambrium (Algonkium) zu. A. Öpik [16] beschreibt eine kleine Fauna aus den obersten Schichten des Blauen Tons in etwa 10—15 m unter dem tiefsten Olenellus-Vorkommen, dem Eophyton-Sandstein, und stellt den Blauen Ton zum Unterkambrium.

Über die industrielle Bedeutung des Blauen Tons machte C. Gäbert [20b] nähere Angaben. Der Blaue Ton ist ein wertvolles Material für die Portlandzementfabrikation.

Zur Untersuchung standen mir 10 Proben aus verschiedenen Horizonten zur Verfügung. Die Probe I gehört der Oberfläche an. Die Proben II, III usw. wurden in einem Abstand von je 1,50 m entnommen. Die Probe X stammt somit aus einer Tiefe von 13,5 m.

*) Erschienen als Dissertation der Philosophischen Fakultät der Universität Rostock.

Jede Probe wurde einzeln im bergfeuchten Zustand mit der Ostwaldschen Farbskala verglichen. Die Farben sind in Tab. I zusammengestellt; als Hauptfarbe wurde die Farbe des größeren Anteils jeder Probe und als Nebenfärbung die der linsenartigen Einschlüsse und der sonstigen mengenmäßig zurücktretenden Schichten bezeichnet. Aus der Tabelle geht hervor, daß der „Blaue“ Ton hier wesentlich grün gefärbt ist.

Tabelle I.

Zusammenstellung der Farben der Proben I—X nach der Ostwaldschen Farbskala.

Probe	Tiefe in m	Hauptfarbe				Nebenfärbung			
		Farb- Norm	Kreis	Rein- heit	Farbe	Farb- Norm	Kreis	Rein- heit	Farbe
I	oben	10	ig 22	II	laub- grün	—	—	—	—
II	1,5	10	ig 22	II	„	—	—	—	—
III	3,0	10	ig 22	II	„	—	—	—	—
IV	4,5	10	ig 21	II	see- grün	—	—	—	—
V	6,0	21	nl 4	II	kreß	10	ig 21	II	see- grün
VI	7,5	21	nl 5	II	„	10	ig 21	II	„
VII	9,0	21	nl 5	II	„	10	ig 21	II	„
VIII	10,5	20	ni 5	IV	„	10	ig 22	II	laub- grün
IX	12,0	21	nl 5	II	„	10	ig 22	II	„
X	13,5	20	ni 6	IV	„	—	—	—	—

Von den 10 mir zur Verfügung stehenden Proben kam je eine Durchschnittsprobe zur Feststellung der Korngrößenverhältnisse zur Untersuchung. Die noch bergfeuchten Proben wurden mit 0,01 n-Ammoniak aufbereitet. Wie durch Sieben festgestellt wurde, enthalten sie keine Teilchen $> 100 \mu$ Radius. Nach 24stündigem Schütteln wurden die Proben durch Schlämmen mit 0,01 n-Ammoniak in Atterbergzylindern in Korngrößenfraktionen, die nach der Stokeschen Formel [8] berechnet wurden, zerlegt. Diese Schlämmethode besitzt gegenüber der bequemerem Pipettmethode den Vorteil, daß die einzelnen Fraktionen hier in ausreichender Menge zur Untersuchung gelangen können. Es wurden folgende Korngrößenklassen [4] gewählt:

$$< 1 \mu, 1-3,16 \mu, 3,16-10 \mu, 10-31,6 \mu, 31,6-100 \mu^1).$$

Die aus den Atterbergzylindern abgezogene Trübe wurde durch selbstverfertigte Kollodiumultrafilter nach Wo. Ostwald, zitiert bei

¹⁾ Sämtliche Korngrößenangaben dieser Arbeit beziehen sich auf Radien.

F. V. v. Hahn [10], filtriert. Die auf den Ultrafiltern zurückbleibenden Schlämfrac­tionen wurden in einem Porzellantiegel auf dem Wasserbade eingedampft und bei 105° C im Trockenschranke bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gewogen und die Gewichtsprozent fest­gestellt. Die Ergebnisse der Schlämmanalyse sind in Tab. 2 dargestellt.

Tabelle 2.

Korngrößenverteilung der Proben I—X auf H₂O-freie bei 105° C ge­trocknete Substanz bezogen (Atterbergverfahren).

Probe	Tiefe in m	Radien					H ₂ O- Roh- material %
		< 1 μ	1 bis 3,16 bis		10 bis 31,6 bis		
			3,16 μ	10 μ	31,6 μ	100 μ	
			Rohton %	Schluff % %		Feinsand % %	
I	oben	35,70	23,42	19,89	17,02	3,46	11,56
II	1,5	37,23	25,53	17,83	13,57	4,30	10,70
III	3,0	35,95	24,83	29,15	8,83	0,47	11,64
IV	4,5	44,87	23,80	21,94	8,88	0,30	12,20
V	6,0	41,36	29,26	21,89	6,24	0,08	16,52
VI	7,5	37,53	30,67	20,80	10,04	0,50	14,03
VII	9,0	43,57	31,19	19,23	5,18	0,33	15,04
VIII	10,5	49,70	29,26	18,14	2,43	0,04	15,80
IX	12,0	49,49	29,13	17,19	2,77	0,05	14,77
X	13,5	47,23	29,98	19,03	3,37	0,12	17,76

Ferner wurden 4 Proben einer Pipettanalyse unterzogen, um die Verteilung bis zu einem Radius von 0,1 μ herunter zu bestimmen. Die Ergebnisse zeigen Tab. 3 und die Abb. 1—4.

Tabelle 3.

Korngrößenverteilung der Proben I, IV, VII und X auf H₂O-freie bei 105° C getrocknete Substanz bezogen (Pipettverfahren).

Probe	Tiefe in m	Radien							H ₂ O— Roh- material %
		0,01 bis 0,1 μ	0,1 bis 0,316 μ	0,316 bis 1 μ	1 bis 3,16 μ	3,16 bis 10 μ	10 bis 31,6 μ	31,6 bis 100 μ	
		%	%	%	%	%	%	%	
I	oben	0,63	21,62	15,16	19,62	20,62	17,64	4,84	11,73
IV	4,5	1,81	22,75	15,01	22,92	22,75	10,88	3,87	12,01
VII	9,0	1,11	21,14	20,82	29,73	20,19	6,68	0,32	14,63
X	13,5	14,33	9,87	21,02	29,46	21,83	2,86	0,64	17,24

In den folgenden Diagrammen entspricht der Flächeninhalt des über einer Korngrößengruppe befindlichen Rechtecks dem Prozent­gehalt. Als Maßstab für die Abszisse wurde nach dem Vorschlage von

Correns [4] der dekadisch-logarithmische gewählt. Als unterster Wert wurde in allen Diagrammen $0,01 \mu$ gesetzt, der etwa dem Porenradius der benutzten Ultrafilter entsprechen dürfte.

Ein Vergleich der Pipettanalyse mit den Atterberg-Schlammfraktionen zeigt eine genügende Übereinstimmung.

Die Differenzen sind durch das glimmerreiche Material bedingt. Der Glimmer haftet an den Wänden des Schlammzylinders und wird beim Abhebern mit hinabgesogen, so daß Blättchen, die an sich schon hätten sedimentiert sein müssen, in der feineren Fraktion auftreten, während bei der Pipettanalyse die Proben aus der Mitte der Suspension genommen werden. Die Korngrößenverteilung ist in den Proben I—IX recht gleichmäßig, nur X zeigt eine Abweichung.

Ein Vergleich mit anderen, z. B. mit den von Schlünz (l. c.) bearbeiteten Tonen

zeigt, daß der Blaue Ton in der Korngrößenverteilung ziemlich grobkörnig ist. Er ähnelt dem Diluvialton von Papendorf.

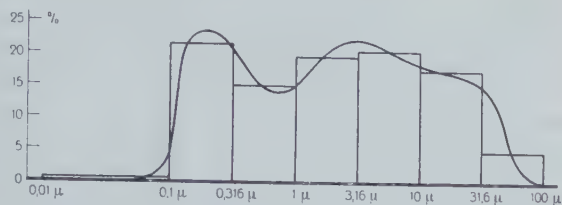


Abb. 1. Korngrößenverteilungsdigramm der Probe I (Pipettverfahren).

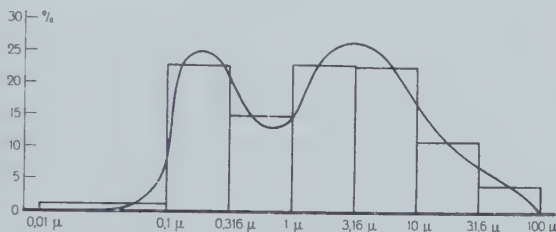


Abb. 2. Korngrößenverteilungsdigramm der Probe IV (Pipettverfahren).

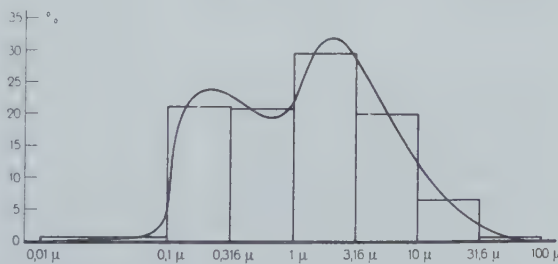


Abb. 3. Korngrößenverteilungsdigramm der Probe VII (Pipettverfahren).

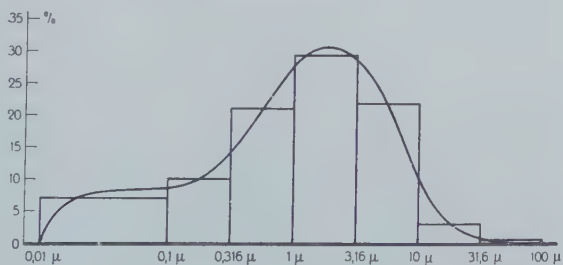


Abb. 4. Korngrößenverteilungsdigramm der Probe X (Pipettverfahren).

Sämtliche Fraktionen der Schlämmanalyse $> 1 \mu$ aller Proben wurden in Kanadabalsampräparaten nach den üblichen optischen Methoden unter dem Polarisationsmikroskop auf ihren Mineralgehalt durchgesehen. Da sich keine wesentlichen Unterschiede zeigten, wurden nur die Mineralkörner der einzelnen Fraktionen der Proben I und X quantitativ ausgezählt.

Von den Fraktionen $> 10 \mu$ wurden in mehreren Präparaten etwa je 500 Körner ausgezählt. Bei den Fraktionen $< 10 \mu$ gelangte etwa die doppelte Anzahl der Körner zur Auszählung. Die Bestimmung der Körner erfolgte hier mit Hilfe der Brechungsindizes nach dem Verfahren von Carl W. Correns [3].

Tabelle 4.
Mineralbestand der Probe I.

	1—3,16 μ %	3,16—10 μ %	10—31,6 μ %	31,6—100 μ %
Quarz	18,10	38,20	40,12	49,38
Plagioklas	—	4,50	30,40	26,39
Orthoklas	—	1,26	5,71	9,38
Biotit	—	3,64	4,44	1,46
Muskowit	—	—	3,17	—
Glimmer	19,00	26,48	—	—
Glaukonit	1,74	3,09	9,47	10,56
Chlorit	5,97	3,04	—	—
Limonit (Erz)	13,81	5,29	2,86	1,93
Montmorillonit	39,05	10,54	—	—
hochlichtbr. Min.	2,33	3,98	3,80	0,88
	100,00	100,02	99,97	99,98

Der Quarz ist meist gerundet. Gasbläschen und Mineraleinschlüsse (Rutil) wurden beobachtet. Anlagerungen von gelblichen Schüppchen, die wohl in der Hauptsache aus Serizit und fein verteiltem FeOOH bestehen, kommen häufig vor. Auch Chlorit kann angelagert sein. In der gröberen Fraktion ist der Quarz meist klar durchsichtig. In den feineren Fraktionen ist er bisweilen von FeOOH überzogen. Sog. „Wüstenquarze“, wie sie bei Radczewski (in 2) beschrieben werden, wurden nicht gefunden. An undulösen Quarzen wurden in den Fraktionen $31,6—100 \mu = 5,23\%$ und $31,6—10 \mu = 2,11\%$ gezählt. Nach der feineren Fraktion hin nimmt der Quarz ab.

Der Feldspat wurde in Plagioklas einschließlich Albit und in Kalifeldspat aufgeteilt. Er ist durchweg frisch. Am häufigsten kommen die Plagioklase vor. Der Brechungsindex ist meist $> 1,54$, jedoch wurden $< 1,54$ und $= 1,54$ beobachtet. Der Oligoklas mit etwa $10—15\%$ Anorthit herrscht vor. Die Körnchen sind gerundet, doch sind auch glatte Spaltstücke festgestellt worden. Spaltrisse sind

selten. Anlagerungen von FeOOH wie beim Quarz wurden auch beim Plagioklas beobachtet. Eine Verwechselung mit Quarz ist in den feineren Fraktionen nicht ausgeschlossen, da die Plagioklase fast nie Zwillingslamellierung zeigen. An Kalifeldspäten wurden Mikroklin mit der charakteristischen Gitterlamellierung und Orthoklas gefunden. Mikroklin tritt nur in den beiden gröberen Fraktionen auf. Weit häufiger ist der Orthoklas. Das Verhältnis von Mikroklin zu Orthoklas ist etwa 1:10. Die Kalifeldspäte sind teils gerundet, teils kantig. Die Oberfläche ist oft rauh. Der Gesamtfeldspat nimmt zur feinsten Fraktion hin stark ab.

Der Biotit tritt in grünlichen, selten in braunen Farbtönen auf. Er hat kleinen Achsenwinkel, ist nahezu einachsigt und führt zuweilen Rutileinschlüsse. Nach den feineren Fraktionen zu war die Unterscheidung von gebleichtem Biotit und Muskowit nicht möglich. Beide wurden bei der Auszählung unter Glimmer zusammengefaßt.

In den gröberen Fraktionen, in denen der Muskowit nur spärlich auftritt, ist er gut vom Biotit zu unterscheiden. Der Brechungsindex des Muskowits schwankt etwas. Rutileinschlüsse sind häufig. Bisweilen sind die Glimmerblättchen von FeOOH überzogen. Der Muskowit zeigt einen mittleren Achsenwinkel. Auch er nimmt nach den feineren Fraktionen hin stark zu.

Unter Benutzung der Erfahrungen von Correns und Mehmel [5] über die Identifizierung der drei Tonminerale Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit wurde an Tonmineralen in den Fraktionen $< 10 \mu$ der Montmorillonit festgestellt. Die Lichtbrechung des Montmorillonits wurde zu 1,55 gemessen. Er zeigt aggregatartige Doppelbrechung und rauhe Oberfläche.

FeOOH findet sich in den gröberen Fraktionen in mehr oder weniger runden, rotbraunen Körnern. Nach den feineren Fraktionen zu tritt Limonit meist in Pseudomorphosen auf. Frischer Magnetit wurde nicht gefunden. Pyrit konnte optisch nur in den Fraktionen $< 10 \mu$ und meist im Verein mit FeOOH -Aggregaten festgestellt werden. Er ist meist überkrustet und entgeht dadurch der Auszählung.

Hochlichtbrechende Minerale wurden nur vereinzelt gefunden, so Hornblende und Enstatit. Häufiger ist Turmalin. Aufgelagerte Schüppchen (Glimmer) sind nicht selten. Der Rutil tritt in Nadeln auf. Er zeigt eine gelbliche Farbe und wird oft von Glimmer eingeschlossen. Außer der Nadelform kommt er noch in spitzen und stumpfen Kniezwillingen und als Sagenitgewebe vor. Chlorit, oft mit aggregatartiger Doppelbrechung, meist in Blättchen, wurde in allen Fraktionen gefunden. Olivin wurde mit und ohne Zersetzungserscheinungen (Serpentinisierung) beobachtet mit mittlerem Pleochroismus (grau bis graugrün).

Glaukonitkörnchen mit unregelmäßigen Umrissen und charakteristischer Aggregatdoppelbrechung kommen in allen Fraktionen vor. Sie zeigen im durchfallenden Licht eine grünliche bis gelblich-grüne Farbe. Dickere Körner sind opak. Sie sind leicht zerdrückbar und zerfallen dann in zahlreiche aggregatartige Körnchen. Die Lichtbrechung wurde zu 1,610 bestimmt. Ferner wurden glaukonitähnliche Mineralkörner von bräunlicher Farbe beobachtet, die im übrigen die Eigenschaften des oben beschriebenen Glaukonits besitzen. Sie wurden diesem zugezählt.

Tabelle 5.

Mineralbestand der Probe X.

	1—3,16 μ	3,16—10 μ	10—31,6 μ	31,6—100 μ
Quarz	20,63	36,32	24,48	35,06
Plagioklas	—	9,01	23,38	16,51
Orthoklas	—	1,97	3,12	3,15
Biotit	1,56	8,72	19,31	—
Muskowit	—	—	1,98	—
Glimmer	48,70 ¹⁾	22,00 ¹⁾	—	—
Glaukonit	—	—	26,27 ¹⁾	40,25 ¹⁾
Limonit (Erz)	3,75	8,30	0,42	3,89
Montmorillonit . . .	23,34	10,88	—	—
hochlichtbr. Min. . .	2,00	2,77	1,00	1,01
1) braune Aggregate	3,38	8,52	25,71	36,92
	99,98	99,97	99,96	99,87

Zum Mineralbestand der Probe X sei gesagt, daß hier die Mineralkörner mehr oder weniger mit FeOOH überzogen sind. An dem hier auch in bräunlichgrünen Blättchen auftretenden Biotit wurden Zersetzungerscheinungen beobachtet, wie sie Mehmel [14] bei alkalischem Abbau feststellte. So zeigen besonders die grünen Blättchen rote Rostfleckchen.

Ferner treten in dieser Probe glaukonitähnliche braune Aggregate auf. Sie zeigen aggregatartige Doppelbrechung und hohe Lichtbrechung um 1,60. Im durchfallenden Licht sind die Körner dunkelbraun. Die Körner sind durchweg rund, die Oberfläche ist grau und gekörnt. Sie sind leicht zerdrückbar und in der Hauptsache mit Glimmer verwachsen. Diese Aggregate lagern sich gern an Quarz an. Sie wurden in den Fraktionen $> 10 \mu$ dem Glaukonit zugerechnet. In den feineren Fraktionen sind sie beim Glimmer mitgezählt.

Wie bei den von Schlünz (l. c.) untersuchten Tonen, nehmen mit sinkender Korngröße Quarz und Feldspat ab, Glimmer und Tonminerale stark zu.

Von den Fraktionen $< 1 \mu$ der Proben I—X wurden nach der Pulvermethode von Debye-Scherrer Röntgenaufnahmen hergestellt. Auf Einzelheiten soll hier nicht näher eingegangen werden, sie sind in [2, 5, 15] dargelegt.

In den Diagrammen Abb. 5—7 ist als Ordinate die in 7 Stufen geschätzte Intensität, als Abszisse der $\log \sin \alpha$ (α = Glanzwinkel) aufgetragen. Die Breite der Linien gibt ihre Schärfe an.

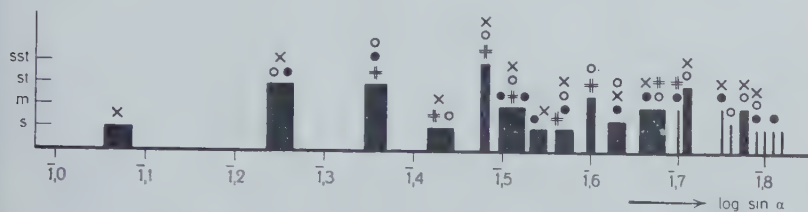


Abb. 5. Röntgendiagramm der Probe VII, Fraktion $< 1 \mu$ (Atterbergverfahren).

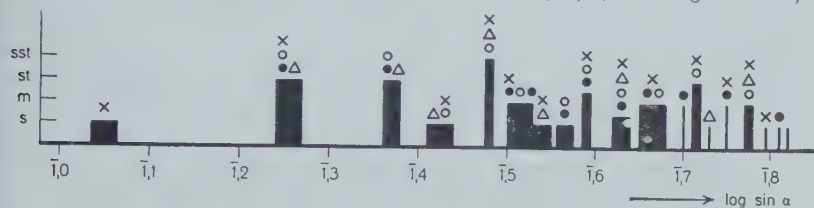


Abb. 6. Röntgendiagramm der Probe X, Fraktion $< 1 \mu$ (Atterbergverfahren).

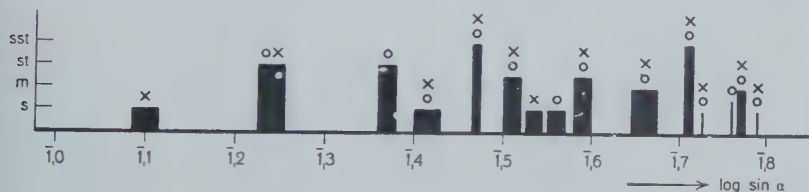


Abb. 7. Röntgendiagramm der Probe I, Fraktion $< 0,1 \mu$ (Pipettverfahren).

In den Diagrammen bedeuten:

● = Quarz, ○ = Glimmer, × = Montmorillonit, Δ = Feldspat, + = Kalkspat.

In Tab. 6 sind die Gesamtergebnisse unter Abschätzung der Mengenverhältnisse zusammengestellt. Es zeigt sich, daß in fast allen Fraktionen $< 1 \mu$ die Hauptbestandteile Glimmer und Quarz sind. In allen Fraktionen wurde das Tonmineral Montmorillonit gefunden. Feldspat tritt ganz zurück und ist in den Proben IV, VI und IX nicht mehr festzustellen. In der Fraktion $< 0,1 \mu$ (Pipettanalyse) verschwindet auch der Quarz, während der Montmorillonit zunimmt. Der Hauptbestandteil ist hier Glimmer.

Diese Minerale wurden auch beim eiszeitlichen Bänderton von Papendorf gefunden. Dagegen tritt bei dem Tertiärtton von Malliß,

dem Juraton von Dobbertin neben Glimmer vor allem Halloysit auf. In den Sedimenten des äquatorialen Atlantischen Ozeans treten nach Correns [2] alle diese Minerale und der Kaolinit auf. Die Untersuchung des Blauen Tons bestätigt also das Ergebnis der früheren Tonuntersuchungen, daß die „Tonsubstanz“ aus verschiedenen Mineralen zusammengesetzt sein kann.

Tabelle 6.

Gesamtergebnis der Röntgenaufnahmen.

Probe	reichlich ¹⁾	reichlich- wenig	wenig ¹⁾	sehr wenig	fraglich ¹⁾
I Glimmer	> Quarz	> Montm.	> Feldspat	Dolomit ?	
II Glimmer	> Quarz	= Montm.	—	Feldspat ?	
III Glimmer	> Quarz	> Montm.	> Feldspat	Kalkspat ?	
IV Glimmer	= Quarz	> Montm.	—	—	
V Glimmer	> Quarz	> Montm.	> Feldspat	—	
VI Glimmer	= Quarz	> Montm.	—	—	
VII Glimmer	> Quarz	= Montm.	—	Feldspat ?	
				Kalkspat ?	
VIII Quarz	> Glimmer	> Montm.	> Feldspat	—	
IX Glimmer	= Quarz	> Montm.	—	—	
X Glimmer	> Quarz	= Montm.	> Feldspat	—	
Hauptbestandteil					
I Pipett Glimmer	> Montm.	—	—	—	

Die chemische Analyse wurde bei den Proben I und X durchgeführt. Die durch Schlämmen im Atterbergzylinder erhaltenen 5 Fraktionen wurden im wesentlichen nach den von W. F. Hillebrand [11] gegebenen Vorschriften analysiert. Die Ermittlung des Eisens erfolgte nach der Methode von Zimmermann-Reinhardt. Die Alkalien wurden nach der Methode von J. L. Smith als Perchlorat bestimmt. Weitere benutzte Literatur ist in [6, 21, 22] angegeben. Die vier größeren Schlämffraktionen, die, wie oben bereits ausgeführt, auch mikroskopisch untersucht wurden, wurden zur chemischen Analyse zu zwei Gruppen 1—10 μ und 10—100 μ zusammengefaßt (Tab. 7 u. 8).

P₂O₅ wurde in keiner Fraktion gefunden. CO₂-Bestimmungen bei den einzelnen Fraktionen der Proben I und X unterblieben, weil schon die bei der Gesamtanalyse durchgeführten Bestimmungen negativ verliefen und auch der optische Befund keinen Anhaltspunkt für Karbonat ergab.

Zur Kontrolle der Analysen der einzelnen Fraktionen diente die Bauschanalyse, vorletzte Spalte. Als Ausgangssubstanz wurde der

¹⁾ reichlich = 30—50%; wenig 10—30%; fraglich unter 10%.

Tabelle 7.

Chemische Analyse der Probe I.

Wassergehalt des ungeschlämmten Tons bei 105° C: 11,56%

	< 1 μ	1—10 μ	10—100 μ	Bausch-analyse	Gesamt-analyse ber.
	%	%	%	%	%
SiO ₂ . . .	50,00	01,90	74,04	00,23	59,95
TiO ₂ . . .	0,77	0,87	0,53	0,07	0,76
Al ₂ O ₃ . . .	21,85	15,02	8,01	17,40	16,07
Fe ₂ O ₃ . . .	7,46	7,53	4,72	6,99	6,89
MnO . . .	0,03	0,05	—	0,05	0,03
MgO . . .	2,96	2,21	1,32	2,25	2,28
CaO . . .	—	—	2,20	0,84	0,46
Na ₂ O . . .	1,45	2,02	1,89	1,35	1,78
K ₂ O . . .	7,70	4,50	3,44	4,98	5,40
H ₂ O+ ¹⁾ . . .	7,59	5,42	2,66	5,44	5,60
	99,81	99,52	100,07	100,20	100,22

Tabelle 8.

Chemische Analyse der Probe X.

Wassergehalt des ungeschlämmten Tons bei 105° C: 17,76%

	< 1 μ	1—10 μ	10—100 μ ber.	Gesamt-analyse
	%	%	%	%
SiO ₂	49,23	60,68	62,87	55,19
TiO ₂	0,65	0,96	0,93	0,81
Al ₂ O ₃	18,88	16,89	7,57	16,48
Fe ₂ O ₃	13,57	7,31	14,21	11,47
MnO	0,06	0,02	0,05	0,04
MgO	3,45	2,63	4,90	3,09
CaO	—	0,40	0,70	0,22
Na ₂ O	1,76	1,21	2,45	1,51
K ₂ O	5,79	5,37	4,96	5,54
H ₂ O+ ¹⁾	6,86	4,68	1,88	5,69
	100,25	100,15	100,52	100,04

bei der Bestimmung des Elektrolytgehaltes benutzte Blaue Ton verwendet. Die Berechnung der Gesamtanalyse aus den Analysen der Fraktionen, die in der letzten Spalte mitgeteilt ist, zeigt, daß die Analysen der einzelnen Fraktionen richtig sind. Die Analysenergebnisse der einzelnen Fraktionen mit den bei der Schlämmanalyse ge-

¹⁾ als Glühverlust bestimmt.

fundenen Prozentzahlen multipliziert und durch 100 dividiert ergeben die Gesamtanalyse.

In Tab. 8 wurde, da nur zwei Analysen der Fraktionen $< 1 \mu$ und $1-10 \mu$ vorlagen, die Analyse der Fraktion $10-100 \mu$ aus der Differenz der Gesamtanalyse mit Hilfe der bei der Schlämmanalyse erhaltenen Prozentzahlen berechnet.

Den größten Anteil innerhalb der einzelnen Fraktionen hat die Kieselsäure. Sie nimmt von der gröbsten zur feinsten Fraktion hin ab, während bei der Probe I H_2O^+ , K_2O und Al_2O_3 in derselben Richtung zunehmen. MgO zeigt eine weniger starke Zunahme. Beim Na_2O ist keine Gesetzmäßigkeit zu erkennen. Fe_2O_3 steigt mit zunehmender Korngröße ebenfalls an, erreicht aber schon von der Fraktion $< 10 \mu$ eine fast gleichbleibende Konzentration. TiO_2 erreicht seinen Höhepunkt in der Fraktion $1-10 \mu$ und fällt dann wieder ab. Das Fallen von CaO zur feinsten Fraktion hin tritt bei Probe X deutlicher hervor. Im allgemeinen zeigt diese Probe dasselbe Bild. Diese Art der Verteilung der Oxyde auf die Fraktionen steht im Einklang mit der Verteilung der Minerale und den Ergebnissen von Schlünz [17] und Grout [9].

Auffallend ist der hohe Gehalt an Kali, der nach dem optischen und röntgenographischen Befund in der Hauptsache auf den Glimmer zurückzuführen ist. Auch die Analysen von Kupffer [12] und Boege [1] zeigen ähnlich hohen Kaligehalt (Tab. 9), während die finnisch-kambrischen Tone, die Frosterus [7] analysiert hat, geringeren Kaligehalt zeigen. Linck [13] und Boege weisen bereits darauf hin, daß der kambrische Ton einen hohen Glimmergehalt haben

Tabelle 9.

Analysen des estländischen Blauen Tons nach Kupffer und Boege.

	Kunda n. Kupffer			n. Boege	
	Nr. 25	Nr. 26	Nr. 27		
	13,85 m	15,35 m	18,55 m	%	%
	%	%	%	%	%
SiO_2 . . .	60,41	59,72	60,51	58,72	58,89
Al_2O_3 . . .	17,89	18,55	18,59	18,70	18,85
Fe_2O_3 . . .	6,93	7,79	7,16	8,02	8,19
MgO . . .	2,77	2,72	2,91	1,31	1,27
CaO . . .	0,60	0,41	0,43	0,45	0,40
K_2O . . .	5,22	5,23	4,69	6,09	6,10
Na_2O . . .	0,21	0,34	0,21	0,77	0,80
Glühverlust	4,92	4,90	5,04	6,57	6,52
FeS_2 . . .	0,94	—	—	—	—
	99,98	99,66	99,54	100,63	101,02

muß, sie finden bei ihren Abbaukurven nur einen sehr geringen Gehalt an Kaolin.

Um festzustellen, ob sich die mikroskopisch ermittelten Zahlen auch mit der chemischen Analyse decken, wurden für jede Fraktion die optisch gefundenen Minerale auf Gewichtsprozente umgerechnet.

Für die Umrechnung wurden folgende Formeln benutzt:

	spez. Gew.	Formel
Orthoklas . . .	2,57	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
Plagioklas . . .	2,63	$Ab:An = 90:10$
Biotit	3,03	$K_2O \cdot 4MgO \cdot 2FeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$
Muskowit . . .	2,80	$K_2O \cdot 2H_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
Olivin	3,40	$(Mg, Fe)_2 \cdot SiO_4$
FeOOH	4,00	FeOOH
Glaukonit . . .	2,80	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8SiO_2 \cdot (MgO, FeO) Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ (für Silurglaukonit nach Hadding, $MgO:FeO = 4:1$).
Montmorillonit . . .	2,10	$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$
Chlorit (n. Schlünz) 2,80		$7MgO \cdot 6SiO_2 \cdot 8H_2O \cdot 3FeO \cdot 2Al_2O_3$

Die bei der optischen Bestimmung unter Glimmer zusammengefaßten Minerale wurden bei der Umrechnung dem Muskowit zugerechnet. Der bei den mikroskopisch identifizierten Feldspäten resultierende Mittelwert von 10% An. wurde der Berechnung zugrunde gelegt.

Die Tab. 10 und 11 geben eine Zusammenstellung der Werte der chemischen Analyse und der aus dem mikroskopischen Befund errechneten wieder.

Tabelle 10.

Probe I	1—10 μ chem.-anal.	1—10 μ aus mikr. Befund ber.	10—100 μ chem.-anal.	10—100 μ aus mikr. Befund ber.
	%	%	%	%
SiO ₂	61,90	57,79	74,64	72,88
TiO ₂	0,87	—	0,53	—
Al ₂ O ₃	15,02	16,93	8,61	10,80
Fe ₂ O ₃	7,53	15,55	4,72	6,64
MnO	0,05	—	—	—
MgO	2,21	1,79	1,32	1,46
CaO	—	0,04	2,26	0,89
Na ₂ O	2,02	0,22	1,89	3,21
K ₂ O	4,50	3,38	3,44	2,81
H ₂ O ⁺	5,42	4,45	2,66	1,36
	99,52	100,15	100,07	100,11

Ein Vergleich zwischen den gefundenen und berechneten Analysen ergibt unter Berücksichtigung der angewandten Formeln für die che-

Tabelle II.

Probe X	1—10 μ chem.-anal.	1—10 μ aus mikr. Befund ber.	10—100 μ aus chem. Gesamtanal. berechnet	10—100 μ aus mikr. Befund ber.
	%	%	%	%
SiO ₂	60,68	59,20	62,87	63,57
TiO ₂	0,96	—	0,93	—
Al ₂ O ₃	16,89	20,80	7,57	11,17
Fe ₂ O ₃	7,31	9,11	14,21	9,74
MnO	0,02	—	0,05	—
MgO	2,63	1,78	4,90	4,99
CaO	0,40	0,06	0,70	0,46
Na ₂ O	1,21	0,35	2,45	2,44
K ₂ O	5,37	5,32	4,96	5,45
H ₂ O+	4,68	3,53	1,88	2,61
	100,15	100,15	100,52	100,43

mische Zusammensetzung genügende Übereinstimmung. Bei der Umrechnung der mikroskopisch ermittelten Zahlen in Gewichtsprozente wurden die mittleren Radian jeder einzelnen Fraktion zugrunde gelegt. Die Verschiedenheit der Minerale im Volumen, wie z. B. die Glimmerblättchen gegenüber den körnigen Mineralen, wurde nicht berücksichtigt. Die Teilchen wurden auf Kugelform bezogen. Die sich ergebenden Differenzen sind wohl in der Hauptsache hierauf zurückzuführen. Die Differenzen beim Fe₂O₃ und der SiO₂ lassen sich durch den optischen Befund erklären. Quarz, der von FeOOH überzogen, wurde zum Limonit (Erz) gezählt.

Zur Feststellung des Elektrolytgehaltes wurden ebenfalls die Proben I und X gewählt. Es wurden etwa je 100—150 g Rohmaterial mit 0,01 n-Ammoniak aufbereitet, mit dest. Wasser verdünnt und 24 Stunden geschüttelt. Die Aufschlammung wurde durch selbstgefertigte Kollodiumultrafilter filtriert. Das Filtrat wurde chemisch analysiert.

Der Gesamtgehalt an löslichen Salzen, bezogen auf Trockensubstanz bei 105° C, betrug bei

Probe	lös. Salze	H ₂ O— des Rohmaterials bei 105° C
	%	%
I	1,04	13,08
X	0,14	18,60

Die der Oberfläche entstammende Probe I enthält wesentlich höhere Mengen löslicher Salze als die der tiefsten Probe.

Zum Vergleich seien in Tab. 12 die von Schlünz [18, 19] und Frosterus [7] bearbeiteten Tone angeführt.

Tabelle 12.

Elektrolytgehalt verschiedener Tone, bezogen auf Trockensubstanz.

Geolog. Alter	Ort	lösl. Salze %
Diluvialton	Papendorf	0,21
Mittelloligocäner Septarienton	Malliß	0,84
Lias-(s)-Ton	Dobbertin	0,92
Kambrischer Ton	Kiviniemi	0,384
" " " " " " " "	"	0,347
" " " " " " " "	"	1,424
" " " " " " " "	"	1,251

Die chemische Analyse der löslichen Salze des Blauen Tons zeigt folgendes Ergebnis:

Tabelle 13.

Elektrolytgehalt der Probe I.

%		%	
Ca ⁺⁺	14,47	Cl ⁻	0,45
Mg ⁺⁺	3,96	SO ₄ ^{''}	70,68
Na ⁺	3,13		96,19
K ⁺	3,50		

Die Summe gibt nur 96,19%. Die Differenz dürfte wohl durch Aluminium bedingt sein, siehe Analysen von Frosterus. Auffallend ist der niedrige Gehalt an Cl⁻-Ionen, während Ca⁺⁺- und SO₄^{''}-Ionen den Hauptbestandteil ausmachen.

Veranlaßt durch die Verschiedenheit des Elektrolytgehalts der beiden untersuchten Proben, wurden Wasserstoffionen-Konzentrationsbestimmungen sämtlicher Proben durchgeführt. Die Bestimmungen wurden mit dem Wulffschen Indikatorfolienkolorimeter am bergfeuchten Material ausgeführt. Zur Untersuchung wurden etwa je 3 g Substanz und 5 ccm dest. Wasser vom p_H = 6,4 verwendet. Der Blaue Ton hat nur in der obersten Schicht saure Reaktion, in den anderen Proben reagiert er neutral. Es zeigt sich auch hier in Übereinstimmung mit dem von Frosterus [7] mitgeteilten Elektrolytgehalt des kambrischen Tons von Kiviniemi, daß aus dem stark sauer reagierenden Ton mehr Salze gelöst werden als aus denen mit neutraler Reaktion. Um auch die Elektrolyte vergleichen zu können, wurden die von Frosterus angegebenen Analysen auf Ionen umgerechnet. Die Tab. 14 gibt die von Frosterus und Schlünz mitgeteilten Elektro-

lytgehalte wieder. Die Säure stammt wohl aus der Verwitterung des FeS_2 , sie bewirkte die erhöhte Salzkonzentration.

Ein Vergleich mit dem Blauen Ton (Tab. 13) zeigt, daß bei dem kambrischen Ton von Kiviniemi und beim Diluvialton von Papendorf ebenfalls ein niedriger Gehalt an Cl' -Ionen vorhanden ist. Ca^{++} - und SO_4^{--} -Ionen machen auch hier den Hauptbestandteil aus.

Tabelle 14.

Elektrolytgehalt einiger Tone nach Forsterus und Schlünz.

	kambr. Ton von Kiviniemi				Papendorf	MalliB	Dobbertin
	I	II	III	IV			
Tiefe	6,3 m	11,3 m	7,1 m	11,8 m	—	—	—
PH	6,4—6,8	6,0	3,3	3,8	—	—	—
	neutral		sauer				
	%	%	%	%	%	%	%
Si . . .	1,04	0,58	0,56	0,56	—	—	—
Al . . .	0,52	—	6,25	4,00	—	—	—
Fe . . .	—	—	1,62	0,72	—	—	—
Ca . . .	13,54	11,52	10,46	9,51	16,54	6,17	2,76
Mg . . .	7,81	8,64	6,46	8,47	1,21	1,58	1,74
K . . .	4,16	4,90	0,14	0,40	4,99	6,81	7,00
Na . . .	1,82	2,88	—	—	9,55	21,15	21,80
Cl . . .	1,30	2,02	0,98	0,64	1,33	20,66	7,56
SO_4 . . .	69,79	69,43	73,52	75,69	65,42	43,42	58,81
	99,98	99,97	99,99	99,99	99,04	99,97	99,67

Ferner wurde der Blaue Ton auf seinen FeS_2 -Gehalt geprüft und untersucht, wieweit seine Farbe dadurch beeinflusst wird.

Es wurden von je einem Durchschnittsmuster der Proben I—X nach der von Treadwell [21] angegebenen Zinnmethode mehrere FeS_2 -Bestimmungen ausgeführt. Es wurde gerade diese Methode gewählt, weil hier die Anwesenheit von Sulfaten nicht stört. Voruntersuchungen ergaben, daß in den Proben in Säuren lösliche Sulfide nicht vorhanden waren.

Fast alle unlöslichen Sulfide geben durch Behandeln mit metallischem Zinn und konz. Salzsäure ihren Schwefel als Schwefelwasserstoff ab.

Der Schwefelwasserstoff wird in ammoniakalischem, 3—4% igem Wasserstoffsuperoxyd aufgefangen. Aller Schwefelwasserstoff wird hierdurch zu Ammoniumsulfat oxydiert, das als Bariumsulfat gefällt und gewogen wird. Das gefundene BaSO_4 wurde zu FeS_2 umgerechnet. Für jede Untersuchung wurden etwa 0,3—0,4 g Substanz verwendet. Es wurde folgender FeS_2 -Gehalt festgestellt:

Tabelle 15.
FeS₂-Gehalt der Proben I—X.

Probe	FeS ₂ %	Probe	FeS ₂ %	Probe	FeS ₂ %
I	0,93	V	0,72	VIII	0,20
II	1,25	VI	0,05	IX	0,06
III	1,53	VII	0,22	X	0,57
IV	0,63				

Um zu erfahren, wie sich der FeS₂-Gehalt in den einzelnen Fraktionen der Schlämmanalyse verteilt, wurden die Fraktionen der Proben II u. III ebenfalls einer Untersuchung unterzogen. Der FeS₂-Gehalt verteilt sich darin wie folgt:

Tabelle 16.

FeS₂-Gehalt der einzelnen Fraktionen.

a) auf die Gesamtprobe, b) auf die einzelnen Fraktionen bezogen.

Probe	Gesamtprobe	< 1 μ	1 bis 3,16 μ	3,16 bis 10 μ	10 bis 31,6 μ	31,6 bis 100 μ	Summa
	%	%	%	%	%	%	%
II(a) . .	1,25	0,18	0,48	0,48	0,08		1,22
(b) . .		0,48	1,88	2,70	0,44		
III(a) . .	1,53	0,13	0,48	0,71	0,18	—	1,51
(b) . .		0,36	1,94	2,44	2,13	—	

Der Pyritgehalt ist niedriger als er von den Sulfidablagerungen des Schwarzen Meeres mit 2,4—2,5% angegeben wird, und z. T. wesentlich höher als der von Blauschlick aus dem äquatorialen Atlantischen Ozean, die ich für Herrn Prof. Correns [2] untersuchte. Sie enthalten 0,04—0,47%.

In der Fraktion 1—10 μ konnte der Pyrit optisch nachgewiesen werden, jedoch konnte dort eine quantitative Auszählung nicht erfolgen, da er meistens überkrustet war. Die Analysen ergaben eine Anhäufung von FeS₂ in den Fraktionen 1—10 μ . Mit zunehmender Korngröße nimmt der Gehalt an FeS₂ wieder ab. Vergleicht man nun die Gesamt-FeS₂-Werte (Tab. 16) mit den in einem früheren Abschnitt beschriebenen Farben (Tab. 1), so zeigt sich, daß die laub- und see-grünen Proben mehr FeS₂ enthalten, als die unter „kreß“ bezeichneten Proben des Blauen Tons.

Die Bestimmung der organischen Substanz erfolgte nach dem bei Correns [2] angegebenen Verfahren. Der Kohlenstoff der organischen Substanz wurde durch heiße Chromschwefelsäure zu Kohlensäure oxy-

diert und diese durch Absorption bestimmt. Es wurden folgende Werte gefunden:

Tabelle 17.
Organische Substanz der Proben I—X.

Probe	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
%	0,26	0,25	0,20	0,13	0,16	0,23	0,17	0,16	0,16	0,09

Man wird aus diesen Untersuchungen den Schluß ziehen können, daß die in Wirklichkeit laub- und seegrüne Farbe des „Blauen“ Tons im wesentlichen durch den Glaukonitreichtum bedingt ist, während der Gehalt an Pyrit und organischer Substanz höchstens untergeordnete Bedeutung haben kann. Die kreßgefärbten Teile verdanken ihre Farbe der Oxydation von Glaukonit und Pyrit in Brauneisen.

Auffallend ist die hohe Plastizität des Blauen Tons, die besonders in den Proben V, VII und X sehr ausgeprägt ist. Daß diese über den außerordentlich langen Zeitraum vom Kambrium bis heute erhalten bleiben konnte, wird allgemein dem Fehlen einer Metamorphose zugeschrieben. Auch Linck [13] wies bereits darauf hin, daß wohl nicht die Zusammensetzung, die von den normalen Tönen abweicht, als Ursache anzunehmen ist. Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß die Zusammensetzung des Blauen Tons nicht so abweichend von anderen Tönen ist, daß etwa daraus allein die Erhaltung der Plastizität gefolgert werden müßte. Es spricht alles dafür, daß die Plastizität tatsächlich nur dem Fehlen der Metamorphose zuzuschreiben ist.

Zusammenfassung.

Es wurden 10 Proben des estländischen Blauen Tons durch Schlämmen in Atterbergzylindern in Fraktionen verschiedener Korngröße zerlegt. Bei 4 Proben wurde die Korngrößenverteilung durch die Pipettanalyse kontrolliert. Der Rohton ($< 1 \mu$) hat einen Anteil von etwa 35—50%, der Schluff ($1-10 \mu$) etwa 40—50%, während der Feinsand ($10-100 \mu$) sich in den Grenzen 20—0% bewegt. Der Blaue Ton ähnelt dem Diluvialton von Papendorf.

Die röntgenographische Untersuchung der Fraktionen $< 1 \mu$ und einer Probe der Pipettanalyse mit dem Radius $< 0,1 \mu$ ergab in abnehmender Häufigkeit Glimmer, Quarz, Montmorillonit und zuweilen Feldspat.

Die Fraktionen aller Proben wurden mikroskopisch auf ihren Mineralgehalt durchgesehen. Die Fraktionen zweier Proben wurden quantitativ mikroskopisch untersucht und chemisch analysiert und die Ergebnisse verglichen. Auffallend ist der durch den Glimmerreichtum bedingte hohe Kaligehalt.

Von 2 Proben wurde der Elektrolytgehalt bestimmt. Der Chlorionengehalt ist auffallend niedrig, der Ca-Gehalt sehr hoch.

Der FeS_2 -Gehalt wurde in allen Proben bestimmt. Er schwankt von 0,05—1,53%. FeS_2 ist in den Fraktionen 1—10 μ angereichert.

Schließlich wurde noch in allen Proben die organische Substanz bestimmt.

Die Farbe ist im wesentlichen durch Glaukonit und seine Oxydation und die des FeS_2 bedingt.

Herrn Prof. Dr. Correns danke ich für die Überlassung des Themas der Arbeit und für das Interesse, das er dieser Arbeit stets entgegenbrachte, den Herren Dr. habil. Mehmel und Dr. Schumann für ihre Unterstützung bei der Ausführung.

Literaturverzeichnis.

- (1) Boege, H., Über den Kaolingehalt von Tonen. *Chemie der Erde* 3, 341 (1927). — (2) Correns, Carl W., Die Sedimente des äquatorialen Atlantischen Ozeans. *Wissenschaftl. Ergebn. d. D. A. Exp. „Meteor“* 1925—1927, Bd. III, 3. Teil. — (3) Derselbe, Bestimmung der Brechungsexponenten in Gemengen feinkörniger Minerale und von Kolloiden. *Fortschr. d. Min.* 14, (1929). *Zbl. f. Min. Abt. A* Nr. 11, 408/411 (1929). — (4) Derselbe, Grundsätzliches zur Darstellung der Korngrößenverteilung. *Zbl. f. Min. Abt. A* 321/331 (1934). — (5) Correns, Carl W. u. Mehmel, M., Über den optischen und röntgenographischen Nachweis von Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit. *Z. f. Krist.*, A. 94 (1936). — (6) Dittler, E., *Gesteinsanalytisches Praktikum*, 1933. — (7) Frosterus, B., Über die kambrischen Sedimente der karelischen Landenge. *Bull. de la Comm. géol. de Finlande*, Nr. 75, 1925. — (8) Geßner, H., Die Schlämmanalyse. (*Kolloidforschung in Einzeldarstellungen* Bd. 10). Leipzig 1931. — (9) Grout, F. F., Relation of texture and composition of clays. *Bull. of the Geol. Soc. of America* 36, 393 (1925). — (10) v. Hahn, F. V., *Dispersoidanalyse*. Leipzig 1928. — (11) Hillebrand, W. F., *Analyse der Silikat- und Karbonatgesteine*. Dtsche Ausg. von Ernst Wilke-Dörfurt. Leipzig 1910, Wilh. Engelmann. — (12) Kupffer, A., Über die chemische Konstitution der baltisch-silurischen Schichten. *Arch. f. d. Naturkde. Liv-, Est- u. Kurlands* V. Bd., 3. Teil, Dorpat 1874. — (13) Linck, G., Über den mineralogischen Bestand der Tone. *Chemie der Erde* 3, 370 (1927). — (14) Mehmel, M., Ab- und Umbau am Biotit. *Chemie der Erde*, (1937). — (15) Nagelschmidt, G., *Röntgenographische Untersuchungen an Tonen*. I u. II. *Z. f. Krist. A.* 87, 120/45 (1934). — (16) Öpik, A., Über den estländischen Blauen Ton. *Publications of the Geological Institution of the University of Tartu (Dorpat)*, Nr. 6. — (17) Schlünz, F. K., *Mikroskopische und chemische Untersuchung zweier Tone*. *Chemie der Erde* 8, 167/185 (1933). — (18) Derselbe, *Mikroskopische, röntgenographische und chemische Untersuchung des Liastons von Dobbartin*. *Chemie der Erde* (1935). — (19) Derselbe, Über den Elektrolytgehalt zweier Tone. *Chemie der Erde* 8, 1/2 (1933). — (20a) Scupin, H., *Die Kriegsschauplätze 1914—18, geologisch dargestellt*. Ostbaltikum (I. Teil). Algonkium, Paläozoikum u. Mesozoikum, H. 9, 1928. — (20b) Gäbert, C., *Ebendort. Bodenschätze im Ostbaltikum*. (Ostbaltikum III. Teil), H. 10, II. Teil (1928). — (21) Treadwell, W. D., *Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie*. II. Teil, 1935. — (22) Washington, Henry S., *The Chemical Analysis of Rocks*. New York 1930.

Über auffällige Verwitterungserscheinungen am Taunusquarzit im südwestlichen Verbreitungsgebiet seines Vorkommens. *)

Von Ralph Melville, Erfurt.

Schon eine oberflächliche Betrachtung der Verwitterungserscheinungen im südwestlichen Taunus zeigt, daß die Bodenbildung aus dem Taunusquarzit z. T. in diesem Gebiet durchaus anders verläuft, als man es eigentlich wohl erwarten sollte. Der Quarzit ist bekanntermaßen stets ein metamorphes Quarzgestein mit mehr oder minder deutlicher Mosaikstruktur und glimmerigen, chloritischen oder anderen Neubildungen und umkristalliertem oder neugebildetem Quarz. Er entsteht wohl meist aus Sandsteinen. Auf Grund dieser Ausbildung des Gesteins erscheint es denn auch nicht unberechtigt, anzunehmen, daß sich bei seiner Verwitterung kaum etwas anderes als ein extrem sandiger, schuttreicher Boden entwickeln dürfte, und so lautet denn auch ein Hinweis von H. Niklas: „Auch wenn dem Quarzit andere Mineralien in geringer Menge beigegeben waren, die dessen mechanischen Zerfall befördern helfen und selbst verwittern, so kann sich aus Quarzit doch nur eine Schuttmasse bilden, der etwas Ton beigemengt ist. Durch das, wenn auch in geringer Menge gebildete Eisenhydroxyd, wird die Farbe derselben gelblich oder rötlich. Nur wenn sich von anderem Orte her dieser rohen Verwitterungsmasse Boden beigesellen kann, ist die Möglichkeit für das Gedeihen von anspruchslosen Waldbäumen gegeben“¹⁾. Solches liegt denn auch wohl fast durchweg beim Taunusquarzit vor. Daneben aber finden sich z. T. durchaus nicht so rein sandige, sondern auch rotgefärbte Bodenbildungen und tiefgehende Veränderungen des Gesteins, die auf ganz andere Bildungsbedingungen hinzuweisen erlauben.

*) Erschienen als Dissertation der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Georg August-Universität zu Göttingen.

¹⁾ H. Niklas, In E. Blanck's Handbuch der Bodenlehre 4, 194.

Der Zweck dieser Arbeit war daher, erstens einen Beitrag zur Kenntnis der normalen Bodenbildung des Taunusquarzits zu liefern, zum anderen aber den davon abweichenden Verlauf der Verwitterung an Hand von einigen Beispielen aus dem gewählten Untersuchungsgebiet darzulegen.

Das für den vorliegenden Zweck untersuchte Gebiet¹⁾ wird im Norden von der Linie Waldburger Höhe—Röspelkopf, im Osten von der Straße vom Röspelkopf nach Geisenheim, im Süden und Westen vom Rhein begrenzt. Zur Kenntnis seiner geologischen Beschaffenheit sei auf die Darstellungen von A. Leppla²⁾ sowie W. Wagner und Fr. Michels³⁾ hingewiesen, dagegen erfordern die petrographischen Verhältnisse, da sie die Grundlagen der weiteren Betrachtungen darstellen, eine kurze Erörterung.

Die Quarzite gehören dem Taunusquarzit, ferner den Hermeskeilschichten und der Gédinnestufe an, wo sie als vereinzelter, wenig mächtige Bänke auftreten. Über den Taunusquarzit äußert sich Leppla: „Die Gesteine sind meist fein- und gleichmäßig gekörnt, weiß, hellgrau oder grau und glimmerarm. Auf den Schichtflächen sammelt sich jedoch ein grünlicher Glimmer (Serizit) häufig an . . . , der meist in dicken Bänken geschichtete, seltener spaltige, in scharfkantige Brocken zerfallende Quarzit erhält sich in dieser Form sehr viel länger als andere Quarzite oder quarzitischer Schiefer. Im Mittel geht der Verwitterungsbrocken nicht über 0,30 m Länge hinaus. Nur da, wo der Quarzit lagenweise durch nach verschiedenen Richtungen verlaufende Adern und Gänge von Milchquarz auf den durch den Gebirgsdruck erzeugten Rissen und Sprüngen wieder verkittet wurde, zerfällt er in große, oft Kubikmeter messende Blöcke“⁴⁾. Die Quarzite der Gédinne- und Hermeskeilschichten unterscheiden sich vom eigentlichen Taunusquarzit durch größeren Reichtum an Glimmern sowie durch ihre grüne oder rote Färbung. Letztere ist besonders ausgeprägt am Hermeskeilquarzit, wo A. Leppla die Färbung für sekundär entstanden hält⁵⁾, während Fr. Michels eher eine primäre Eisenbeimengung in Form von Hämatitschuppen annimmt⁶⁾. Es kann hierauf an dieser Stelle

¹⁾ Vgl. die Preuß.-geol. Spezialkarte. Auf der neueren hess. Karte ist nur der südliche Teil dargestellt.

²⁾ A. Leppla, Erl. z. Geol. Karte von Preußen Bl. 111, Preßberg/Rüdesheim. Berlin 1904.

³⁾ W. Wagner u. Fr. Michels, Erl. z. Geol. Karte von Hessen. Bl. Bingen/Rüdesheim. Darmstadt 1933.

⁴⁾ A. Leppla, a. a. O., S. 18.

⁵⁾ A. Leppla, a. a. O., S. 14f.

⁶⁾ Fr. Michels, a. a. O., S. 24/25.

nicht näher eingegangen werden, doch seien hier, neben zwei Analysen des Taunusquarzits, die von Leppla mitgeteilt werden¹⁾, die Analysenbefunde von drei Gesteinsproben der anderen beiden Schichten wiedergegeben²⁾.

I. Weißer Quarzit von der Rossel am Niederwald.

II. Grauer Quarzit vom Ostabhang des Rheinberges.

III. Quarzit aus einem Steinbruch hart SW von Aulhausen (Hermeskeilquarzit).

IV. und V. Quarzit vom Gaulskopf nördlich Aulhausen (Quarzit der Gédinneschichten).

	I. %	II. %	III. %	IV. %	V. %
SiO ₂	94,80	94,52	95,57	92,66	92,75
TiO ₂	0,03	Sp.	0,24	0,24	0,23
Al ₂ O ₃	2,69	2,87	0,55	1,80	1,88
Fe ₂ O ₃	0,58	1,31	0,81	1,97	1,79
Mn ₂ O ₄	—	—	—	Sp.	Sp.
CaO	0,38	0,09	0,25	0,40	0,45
MgO	0,11	0,15	0,60	0,47	0,70
K ₂ O	0,74	0,41	0,70	0,82	0,85
Na ₂ O	0,09	Sp.	0,22	0,27	0,26
P ₂ O ₅	0,03	0,01	—	Sp.	Sp.
SO ₃	—	—	0,05	0,01	0,03
Glühverl.	0,44	0,60	0,85	1,33	1,38
(Feuchtigkeit) .	—	—	(0,11)	(0,15)	(0,15)
	99,89	99,96	99,84	99,90	100,32

Weitere Analysen vom Taunusquarzit folgen später bei der Besprechung der einzelnen untersuchten Profile.

Die Farbe der Quarzite IV und V ist rot, und zwar scheint, wie ein Vergleich mit den Hermeskeilquarziten einerseits, mit den nachträglichen geröteten Taunusquarziten, von denen weiter unten die Rede sein wird, andererseits lehrt, diese rote Farbe primär zu sein. Ein Handstück zeigt eine durch Verwitterung entstandene, knapp 2 mm starke weiße Rinde. Die Angabe von Leppla, daß die Quarzite dieser Abteilung durchweg grün sind, dürfte also wohl nicht in allen Fällen zutreffen. Weiterhin sind die im Taunusquarzit, besonders in den oberen Schichten häufig vorkommenden Schiefer zu berücksichtigen, die sich teils als mehr oder weniger mächtige Bänke, teils als Ton-

¹⁾ A. Leppla, a. a. O., S. 10.

²⁾ Diese, sowie alle folgenden Analysen stellen das Mittel aus zwei gut übereinstimmenden Einzelbestimmungen dar.

schiefergallen und -flasern finden; sie sind meist grau, doch auch blaurot, rot und hellgrau bis grünlich gefärbt. Nach Leppla¹⁾ bestehen sie „aus einem sehr feinkörnigen Aggregat von Glimmerschüppchen, deren Breitseiten mehr oder minder parallel liegen und entweder gerade oder gebogen sind. Zwischen den Glimmerschüppchen tritt ab und zu etwas Quarz als Lamelle oder rundliches Korn auf. Es kann sich in einzelnen Lagen steigern und dünne Quarzitstreifen bilden“. Ihre Zusammensetzung ist sehr wechselnd, charakteristisch ist ein beträchtlicher Kaligehalt, der Kieselsäureanteil dürfte normalerweise um 65% liegen. Ein von H. Lindner²⁾ analysierter Schiefer von Schloß Vollrads (I) und ein anderer, besonders quarzreicher, aus einem Steinbruch östlich vom Niederwalddenkmal (II), der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurde, zeigten folgende Zusammensetzung:

	SiO ₂ %	TiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	Mn ₃ O ₄ %	CaO %	MgO %
I. . . .	66,40	0,54	16,96	7,61	—	0,30	0,75
II. . . .	83,25	0,55	6,45	3,23	—	1,69	0,82
	K ₂ O %	Na ₂ O %	P ₂ O ₅ %	SO ₃ %	H ₂ O— %	Glühv. %	Summe %
I. . . .	4,01	0,61	0,14	0,01	0,51	2,39	100,23
II. . . .	1,63	0,21	Sp.	0,11	(0,06)	1,91	99,85

Die Neubildungen des Tertiärs in unserm Gebiet stehen im engen Zusammenhang mit den Gesteinen, nämlich Quarzit und Tonschiefer, aus denen sie entstanden sind. Es sind Sande, tonige Sande und Tone, z. T. konglomeratisch durch Eisenoxyd verkittete Gerölle, in denen die härtesten Bestandteile des Ursprungsgesteins, nämlich die Milchquarze des Taunusquarzits, vielfach erhalten geblieben sind. An diluvialen Bildungen sind zu erwähnen Löß, Lehm und verlehnte Schuttmassen. Davon treten nach W. Wagner³⁾ die Löße allerdings im Untersuchungsgebiet nicht in geschlossener Form auf, doch könnte sich, bei ihrer weiten Verbreitung in der näheren Umgebung, ihr Einfluß evtl. durch einen erhöhten Kalkgehalt bemerkbar machen. So nimmt Wagner für die Lehme nördlich und östlich von Aulhausen eine Vermischung mit Löß an. Daß die Bildung der verlehnten

¹⁾ A. Leppla u. F. Wahnschaffe, Geolog.-agronom. Darstellung der Umgebung von Geisenheim. Berlin 1910, S. 9, 10.

²⁾ Vgl. A. Leppla, a. a. O., S. 23.

³⁾ W. Wagner, a. a. O., S. 85.

Quarzitschuttmassen, die die Hänge des Schiefergebirges bedecken, auch im Diluvium bereits eingesetzt hat, schließt er schon allein aus ihrer großen Mächtigkeit.

Jedoch die bisher dargelegten petrographischen Verhältnisse des Untersuchungsgebietes reichen allein nicht aus, um als Grundlage für die nachstehend mitgeteilten Untersuchungen zu dienen, sondern es ist noch eines ganz besonderen Umstandes Rechnung zu tragen, nämlich dem des Auftretens präzenter Verwitterungserscheinungen im Gebiet des Taunusquarzits. Schon in der geologischen Beschreibung der Umgebung von Geisenheim weist A. Leppla darauf hin, daß die Tonschiefer des Taunusquarzits „samt und sonders äußerlich, d. h. der Farbe nach, umgewandelt sind. Sie zeigen rote, gelbe und weiße Farben, je nachdem sie eisenreich oder -arm sind“¹⁾. Auf Grund der Analysen von frischen und angegriffenen Schieferproben stellt er nur geringe Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung fest, nur Eisen, Magnesia und Kalk haben etwas abgenommen. Außerdem sind sie noch mechanisch verändert: „Ihr Gefüge ist gegen die Oberfläche hin gelockert, sie sind sehr dünn aufgeblättert, erdig und färben oft ab“. In den Erläuterungen zum Blatt Preßberg/Rüdesheim²⁾ räumt er diesen veränderten Tonschiefern mit den zugehörigen, aber nur wenig veränderten Quarziten eine gesonderte stratigraphische Stellung ein und ordnet sie zwischen den Taunusquarzit und die Hunsrückschiefer ein. Doch läßt er schließlich die Möglichkeit offen, daß es sich um Veränderungen des eigentlichen Taunusquarzits handelt, die mit der Bildung der tertiären Ablagerungen im Zusammenhang stehen. Er denkt dabei an Kohlensäureausströmungen oder Einwirkungen des Meereswassers. Fr. Michels erkennt in diesen Bildungen die Überreste einer alten Verwitterungslandoberfläche, für die er tertiäres oder prätertiäres Alter annimmt: „Im Verlauf des Mesozoikums wurde dann das ganze Gebiet eingeebnet, wobei die Oberfläche des Gesteins oft tiefgründig verwitterte³⁾ . . . In den vorliegenden Bildungen haben wir solche Reste der tertiären oder gar prätertiären Landoberfläche zu erkennen⁴⁾.“ Ihr vormitteloligozänes Alter ergibt sich auch daraus, daß die festesten Reste dieser Verwitterung einen wesentlichen Bestandteil der Küstenbildungen des oligozänen Meeressandes (Milchquarz) und Rupeltones (kaolinisierte Schiefer) bilden.

Die wesentliche Veränderung bei den Tonschiefern besteht nach Michels in einer tiefgehenden Kaolinisierung und Bleichung; dabei

¹⁾ A. Leppla, a. a. O., S. 9f.

²⁾ A. Leppla, a. a. O., S. 21—23.

³⁾ Fr. Michels, a. a. O., S. 11.

⁴⁾ Fr. Michels, a. a. O., S. 38.

wird das Eisen entfernt und anderwärts in Form von Eisenkrusten oder von „unechten Gängchen von braunem — rotbraunem Brauneisen, wie an der Rossel, westlich des Nationaldenkmals“ wieder abgelagert; bei den Quarziten ist die Veränderung weniger augenfällig, nur das Gefüge ist sehr gelockert, soweit die Quarzite nicht mit Kieselsäuregängen verfestigt sind. Ähnliche Veränderungen der devonischen Quarzite und Schiefer beschreibt, um aus der Fülle der diesbezüglichen Literatur einen Fall herauszunehmen, H. Reusch: „Im Alttertiär schuf unter dem Einfluß eines subtropischen Klimas eine tiefergreifende Verwitterung der älteren Gesteine das Material für die fluviatilen Neubildungen der jüngeren tertiären Schichten . . . Unter dem Einfluß eines humiden subtropischen Klimas, dessen üppige Vegetationsdecke die für die Zersetzung erforderlichen kohlen-säure- und humussäurehaltigen Wässer nach der Tiefe zu abgab, vollzog sich im Alttertiär eine tiefgründige Verwitterung der paläozoischen Gesteine. Die Bleichung der Schiefer im Hauptquerschlag der Grube Adler ist auf die Einwirkungen dieser Lösungen zurückzuführen¹⁾.“ Weiterhin bespricht er auch das Vorkommen von Eisenerzen in und auf verändertem Tonschiefer und bringt Analysen der Ausgangsmaterialien (Serizitschiefer und Quarzit), die mit den oben angeführten übereinstimmen, sowie von Neubildungen bei. H. Harrassowitz macht für derartige Veränderungen eine Lateritverwitterung verantwortlich, d. h. tropisches oder zumindest subtropisches Klima²⁾.

Heute gehört das Untersuchungsgebiet klimatisch zu den regen-ärmeren Deutschlands. Das Jahresmittel der Niederschläge der Jahre 1901—1926 betrug in Bingen 520,7 mm, die mittlere Jahrestemperatur ist mit 9° recht hoch³⁾. Doch müssen diese Angaben, die sich auf das engere Rheintal beziehen, für die Höhen des Gebirges wohl dahingehend korrigiert werden, daß die Niederschlagsmengen dortselbst größer, die Temperaturen niedriger sind. Stremme rechnet das Gebiet zu dem der rostfarbenen Waldböden⁴⁾. Der Taunusquarzit selbst liefert nach C. Luedecke „einen sandigen, meist auch an Steinen reichen, aber kalk- und kohlen-säure- und sonst auch nährstoffarmen Boden, der sehr leicht austrocknet, und wegen dieser Eigenschaften, sowie wegen seiner hohen Lage fast ausschließlich dem Waldbau dient und nur an

¹⁾ H. Reusch, Berichte der oberhess. Ges. f. Natur- u. Heilkunde zu Gießen. N.F. Naturw. Abt. 9 (1923) S. 86f.

²⁾ Vgl. z. B. H. Harrassowitz, Fortschr. d. Geol. u. Pal. Bd. IV, H. 14 (1926) „Laterit, Material und Versuch einer erdgeschichtlichen Auswertung“.

³⁾ Vgl. W. Wagner, a. a. O., S. 9.

⁴⁾ Vgl. H. Stremme, Bodenkarte zu: „Die Böden des Deutschen Reiches u. d. Freien Stadt Danzig“. Erg.-Heft 226 zu Petermanns Mittlg. Gotha 1936.

wenigen Stellen in der Nähe der Orte magere Äcker liefert“¹⁾. Meistens sind die Böden des Taunusquarzits aber lehmiger. Dies ist einmal darauf zurückzuführen, daß eine innige Vermischung der Verwitterungsprodukte von Tonschiefer und Quarzit unvermeidlich ist, weil sie stets in enger Lagerung zusammen vorkommen²⁾. Andererseits aber reichert sich der im Quarzit ständig vorhandene Serizit dank seiner geringen Angreifbarkeit im Feinboden stets an, wie dies von J. H. Hellmers und P. Pfeffer bei den Böden des Frauenbachquarzites im Thüringer Wald auch gefunden wurde³⁾. Schließlich ist auch auf die Verlehmung diluvialen Alters, die oben erwähnt wurde, Rücksicht zu nehmen. Nichtsdestoweniger bleiben die Böden durch ihren Reichtum an Quarzitgeröllen stets leicht durchlässig und neigen zur Versauerung. Dadurch und durch die natürliche Basenarmut des Gesteins sind die Böden sehr nährstoffarm.

Als Beispiel für eine normale Verwitterung sei zunächst ein Bodenprofil besprochen, wie man es in einer Reihe von Aufschlüssen rechts an der Straße vom Jagdschloß Niederwald nach Aulhausen beobachten kann. Die Proben entstammen einem stellenweise bis zu 5 m freigelegten Steinbruch in den hellgrauen und weißen Quarziten des unteren Taunusquarzits.

Das Bodenprofil in diesem Aufschluß zeigt:

1. Eine dünne Rohhumusdecke, gebildet aus der Streu von Kiefern, Eichen und Heidekraut, die, seltener untermischt mit Birken, Buchen, Fichten und Tannen, den Hauptbestand bilden.
2. Einen weißlichen bis grauen Bleichhorizont (Probe 3).
3. Den Illuvialhorizont, gelb und bräunlich gefärbt, ziemlich tonig ausgebildet (Probe 2).

Die Mächtigkeit dieses Profils wechselt stark von wenigen Dezimetern bis zu einem Meter, seine untere Grenze ist unscharf gegen die steil aufgerichteten Schichten des unterliegenden Quarzits. Diese deuten durch starkes Hakenwerfen auf Rutschbewegungen des Verwitterungsbodens infolge der Terrainneigung hin. Das Gestein (Probe 1) besteht aus Platten und Bänken von 30—40 cm Stärke bis herab zu einer Dicke von Bruchteilen eines Zentimeters und ist sehr hell grau gefärbt. In 3—4 m Tiefe unter der Bodenoberfläche fallen durch starke

¹⁾ C. Luedecke, Abhandlg. d. hess. geol. L.-A. Darmstadt 1899, Bd. 2, S. 206.

²⁾ Vgl. F. Wahnschaffe, Geolog.-agronom. Darstellung der Umgebung von Geisenheim, S. 26.

³⁾ Vgl. J. H. Hellmers u. P. Pfeffer, Jahrb. d. Preuß. Geol. Landesanstalt 1936, Bd. 57. Berlin 1937, S. 336f.

Faltung und rote Farbe einige dünnstehige Partien auf, die zwischen den unveränderten umliegenden Quarzitbänken eingeschaltet sind. Sie bestehen aus Quarzitresten, die mit rotem tonigen Material untermischt sind. Der rote Ton wurde als Probe 4 gesammelt.

Der Quarzit selbst ist nicht so fest, sein Bruch nicht so scharf, wie er an anderen Stellen wohl gefunden wird. Seine Schichtflächen sind reichlich mit einer grünlichweißen, chloritisch-serizitischen Substanz in dünner Schicht überzogen und stellenweise durch Eisenausscheidungen etwas gelb gefärbt. Im Innern zeigt er ein sehr gleichmäßiges, eher sandsteinartiges als quarzitisches Korn¹⁾ und wenige Milchquarz-bänder.

Um einen Einblick in den Vorgang der Quarzitverwitterung an dieser Stelle zu erhalten, wurden die größeren Anteile der Proben 2 und 3 einer gesonderten Untersuchung unterworfen. Sie sind als Proben 2a und 3a bezeichnet worden. Größtenteils bestehen sie aus Quarzitbruchstücken, daneben treten feinstehige, anscheinend phyllitische Reste stark zurück und wurden auch bei der Probenahme nach Möglichkeit ausgeschaltet. Eine geringe Verunreinigung durch das Bodenmaterial ließ sich aber nicht vermeiden und wäre also bei der Auswertung der Analysenbefunde zu berücksichtigen.

Die Bauschanalysen und Salzsäureauszüge der Proben zeigten folgende Werte (Tab. I).

Der unveränderte Quarzit erweist sich als verhältnismäßig reich an Nebenbestandteilen, und zwar einmal an den Komponenten des Serizits (Tonerde, Eisen, Magnesia, Kali und Hydratwasser), zum andern an Phosphat- und Sulfat-führenden Mineralien.

Die Analyse der in Umwandlung begriffenen Quarzitproben 2a und 3a zeigt als erstes Stadium der Verwitterung eine Verminderung der Kieselsäure unter gleichzeitiger Zunahme von Eisen, Tonerde und Titansäure; alle anderen Oxyde mit Ausnahme des Natrons, das aber nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, sind angegriffen. Das Hydratwasser nimmt etwas zu. Die Vermehrung der Sesquioxyde und des Titans ist größer, als daß sie allein, im Vergleich zu der geringfügigen Abnahme der Kieselsäure, durch eine Verunreinigung mit dem Bodenmaterial, dem die beiden Proben entstammen, erklärt werden könnte. Unter der Voraussetzung, daß nicht ganz andere Vorgänge vorliegen, die aus den Analysenzahlen nicht erschlossen werden können, wäre also der Schluß zu ziehen, daß in den ersten Verwitterungsstadien des Quarzits die Sesquioxyde, besonders das Eisen, zunehmen.

¹⁾ Reine Quarzite brechen wegen der festen Bindesubstanz quer durch die einzelnen Quarzkörner, ihr Bruch ist „schuppig“ bis „schneidend“. Vgl. F. Michels, a. a. O., S. 26.

Tabelle I.

	1	2 a	3 a	2	3	4
	Gestein	Gesteins- bruch- stücke aus 2	Gesteins- bruch- stücke aus 3	Illuvial- horizont	Bleich- horizont	Roter Ton
	o/ o	o/ o	o/ o	o/ o	o/ o	o/ o
SiO ₂ . . .	91,94	89,88	90,87	72,95	79,77	65,19
TiO ₂ . . .	0,24	0,54	0,34	0,83	0,87	1,12
Al ₂ O ₃ . . .	2,92	4,89	3,48	12,91	8,41	18,60
Fe ₂ O ₃ . . .	0,40	0,84	2,14	3,55	2,50	4,84
Mn ₃ O ₄ . . .	—	Sp.	Sp.	0,02	0,01	Sp.
CaO . . .	Sp.	Sp.	—	0,35	0,20	0,91
MgO . . .	0,34	0,78	0,48	0,86	1,40	1,05
K ₂ O . . .	1,38	1,01	0,74	3,21	2,15	2,10
Na ₂ O . . .	0,13	0,19	0,22	0,57	0,56	0,14
P ₂ O ₅ . . .	0,55	0,10	0,08	0,03	0,03	0,03
SO ₃ . . .	0,34	st. Sp.	st. Sp.	0,02	0,03	0,12
Glühverl. .	1,07	1,32	1,35	5,19	4,40	6,05
(H ₂ O ⁻) . .	(0,08)	(0,16)	(0,13)	(1,34)	(0,77)	(0,83)
	99,81	99,55	99,70	100,49	100,33	100,15
Wasser- und organ. Substanz-frei berechnet:						
SiO ₂ . . .	92,20	90,44	91,26	73,81	81,06	65,71
TiO ₂ . . .	0,24	0,54	0,34	0,84	0,88	1,13
Al ₂ O ₃ . . .	2,93	4,92	3,50	13,08	8,55	18,73
Fe ₂ O ₃ . . .	0,40	0,84	2,15	3,59	2,54	4,87
Mn ₃ O ₄ . . .	—	Sp.	Sp.	0,02	0,01	Sp.
CaO . . .	Sp.	Sp.	—	0,35	0,20	0,92
MgO . . .	0,84	0,78	0,48	0,87	1,42	1,06
K ₂ O . . .	1,38	1,02	0,74	3,25	2,18	2,12
Na ₂ O . . .	0,13	0,19	0,22	0,58	0,57	0,35
P ₂ O ₅ . . .	0,55	0,10	0,08	0,03	0,03	0,03
SO ₃ . . .	0,34	st. Sp.	st. Sp.	0,02	0,03	0,12
Hydrat- wasser	0,99	1,17	1,23	3,56	2,53	4,96
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Analyse des roten tonigen Materials (4) weist darauf hin, daß hier das Zersetzungsprodukt eines jener Tonschiefernester vorliegt, die für den unteren Taunusquarzit charakteristisch sind. Ein Vergleich mit der oben¹⁾ mitgeteilten Analyse eines Schiefers von Schloß Vollrads zeigt eine ähnliche Zusammensetzung; der Gang der Verwitterung drückt sich aus in der Zunahme des Hydratwassers und der Auswaschung, besonders des Kalis. Von einer Kaolinisierung, wie sie

¹⁾ s. S. 501.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

HCl-Auszüge

	1	2a	3a	2	3	4
	Gestein	Gesteins- bruch- stücke aus 2	Gesteins- bruch- stücke aus 3	Illuvial- horizont	Bleich- horizont	Roter Ton
	%	%	%	%	%	%
SiO ₂ HCl-lösl. (SiO ₂ Karb.- lösl.) . . .				0,13 (1,00)	0,13 (0,80)	0,11 (0,37)
TiO ₂ . . .				Sp.	Sp.	0,01
Al ₂ O ₃ . . .				2,67	1,30	1,13
Fe ₂ O ₃ . . .				3,02	1,71	2,31
Mn ₃ O ₄ . . .				—	—	Sp.
CaO . . .				0,06	0,07	0,04
MgO . . .				0,36	0,18	0,05
K ₂ O . . .				0,39	0,21	0,13
Na ₂ O . . .				0,04	0,03	0,03
P ₂ O ₅ . . .				0,04	0,03	0,04
SO ₃ . . .				0,02	0,03	0,11
(H ₂ O—) . .				(3,35)	(1,12)	(1,73)
Glühverl. .				6,70	4,66	6,31
Unlösl. Rückst. .				86,56	91,70	89,30
				99,99	100,05	99,57
CO ₂				—	—	—
Humus . .				0,33	0,14	0,29
Feuchtigkeit				3,35	1,12	1,73
Hydrat- wasser . .				3,02	2,40	4,29
				6,70	4,66	6,31

beispielsweise Wahnschaffe¹⁾ annimmt, kann allerdings wohl kaum gesprochen werden.

Der Vergleich der beiden Bodenproben 2 und 3 untereinander zeigt in allen Einzelheiten deutlich eine beginnende Podsolierung. Bis auf das schwer angreifbare Magnesium sind im unteren Teil des Profils alle Bestandteile auf Kosten der Kieselsäure angereichert. Jedoch erscheint es wohl als ausgeschlossen, daß der Oberboden allein durch die Verwitterung des anstehenden Quarzits entstanden ist. Auch die wenigen Nester von Tonschiefer können eine so weitgehende Vermehrung der Sesquioxide kaum hervorgerufen haben. Viel wahrscheinlicher dürfte es sein, daß toniges Material von oben durch Hang-

¹⁾ s. F. Wahnschaffe, a. a. O., S. 28.

Tabelle 2.

	6	5	4	3	2	1
	Quarzit	Stark verwitterter Quarzit	Roter Sand	Weißer Sand	Gelber Sand	Brauner Sand
	%	%	%	%	%	%
SiO ₂ . . .	98,16	96,82	94,05	97,72	96,52	94,13
TiO ₂ . . .	0,31	1,26	0,41	0,31	0,31	0,33
Al ₂ O ₃ . . .	0,08	0,07	0,98	0,19	0,31	0,68
Fe ₂ O ₃ . . .	0,80	0,76	1,51	0,73	1,29	0,80
Mn ₃ O ₄ . . .	—	—	—	—	—	—
CaO . . .	—	0,05	—	—	—	—
MgO . . .	0,15	0,08	0,32	0,36	0,32	0,36
K ₂ O . . .	0,18	0,23	0,31	0,16	0,20	0,35
Na ₂ O . . .	0,11	0,16	0,15	0,15	0,16	0,29
P ₂ O ₅ . . .	—	—	0,02	0,01	0,01	0,02
SO ₃ . . .	0,07	0,11	0,02	—	Sp.	Sp.
Glühverl. .	0,38	0,78	2,68	0,58	1,01	3,15
(H ₂ O ⁻) . .	(0,23)	(0,23)	(1,27)	(0,12)	(0,20)	(0,56)
	100,24	100,32	100,45	100,21	100,13	100,11
Wasser- und organ. Substanz-frei berechnet:						
SiO ₂ . . .	98,15	96,72	94,94	97,63	96,59	95,42
TiO ₂ . . .	0,31	1,26	0,41	0,31	0,31	0,33
Al ₂ O ₃ . . .	0,08	0,07	0,99	0,19	0,31	0,69
Fe ₂ O ₃ . . .	0,80	0,76	1,53	0,73	1,29	0,81
Mn ₃ O ₄ . . .	—	—	—	—	—	—
CaO . . .	—	0,05	—	—	—	—
MgO . . .	0,15	0,08	0,32	0,36	0,32	0,37
K ₂ O . . .	0,18	0,23	0,31	0,16	0,20	0,35
Na ₂ O . . .	0,11	0,16	0,15	0,15	0,16	0,29
P ₂ O ₅ . . .	—	—	0,02	0,01	0,01	0,02
SO ₃ . . .	0,07	0,11	0,02	—	Sp.	Sp.
Hydratwasser .	0,15	0,56	1,31	0,46	0,81	1,72
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

rutschung hinzugekommen ist. Darauf deutet erstens das Hakenwerfen des Quarzits hin, zweitens aber auch das Vorkommen von Schieferpartikelchen in den Bodenhorizonten, die auch den im Vergleich zur Probe 4 hohen Gehalt an Magnesium und Kalium erklären. Der frische Schiefer ist ja daran bedeutend reicher als der aus ihm hervorgegangene Ton. Immerhin läßt sich aber erkennen, daß aus dem Quarzit unter den obwaltenden Verhältnissen ein Boden hervorgeht, der verhältnismäßig reich an lehmigen Bestandteilen erscheint, d. h.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

HCl-Auszüge:

	6	5	4	3	2	1
	Quarzit	Stark ver- witterter Quarzit	Roter Sand	Weißer Sand	Gelber Sand	Brauner Sand
	%	%	%	%	%	%
SiO ₂ HCl-lösl. (SiO ₂ Karb.- lösl.) . . .			0,14 (0,60)	0,12 (0,31)	0,14 (0,43)	0,12 (0,50)
TiO ₂ . . .			Sp.	—	Sp.	0,02
Al ₂ O ₃ . . .			0,72	0,11	0,21	0,56
Fe ₂ O ₃ . . .			0,97	0,19	0,70	0,67
Mn ₂ O ₄ . . .				—	—	—
CaO . . .			Sp.	—	—	—
MgO . . .			0,01	0,01	0,03	0,03
K ₂ O . . .			0,03	0,01	0,03	0,02
Na ₂ O . . .			0,01	0,01	0,01	0,02
P ₂ O ₅ . . .			0,02	0,01	0,01	0,02
SO ₃ . . .			0,02	—	Sp.	Sp.
(H ₂ O b. 105°)			(0,46)	(0,19)	(0,25)	(0,68)
Glühverl.			1,99	0,71	1,07	3,35
Unlös.						
Rückst. .			96,12	98,89	97,84	95,46
			100,03	100,06	100,04	100,27
CO ₂			—	—	—	—
Humus . .			0,11	0,05	—	0,89
Feuchtigkeit			0,46	0,19	0,25	0,68
Hydrat- wasser			1,42	0,47	0,82	2,78
			1,99	0,71	1,07	3,35

jedenfalls reicher daran ist, als nach der chemischen Zusammensetzung des Quarzits zu erwarten wäre.

Dagegen ist allerdings auch der oben erwähnte Versuch, aus den Quarzitresten im Boden einen Schluß auf den Verlauf der Quarzitverwitterung zu ziehen, hinfällig, denn es könnte sich bei diesen Resten um die Produkte wesentlich anderer Bedingungen handeln als der rezenten Verwitterung. Das zeigt z. B. die Betrachtung des Profils in einer Sandgrube auf dem Plateau des Niederwaldes, im Walde etwa 200 m nördlich der Sandallee.

Eingebettet in Vertiefungen von stark verwittertem, sehr mürbem Quarzit von weißer und gelblicher Farbe findet sich rein gelber Sand, der durchzogen ist von horizontalen, verzweigten, bis 5 cm mächtigen

roten Bändern. Nach oben wird das Profil fortgesetzt durch eine Schicht weißen Sandes, sowohl über dem gelben Sand als auch über dem Quarzit an den Stellen, wo dieser bis dicht unter die Oberfläche reicht; über dem Ganzen liegt dann noch eine Decke von braunem humosen Sand mit sehr dünner Rohhumusauflage.

Schon eine äußere Betrachtung zeigt, daß an der Ausbildung dieses Profiles andere Verwitterungsbedingungen beteiligt sind, als sie durch das heutige Klima gegeben sind. Der Quarzit ist leicht mit der Hand zu zerbröckeln und unterscheidet sich dadurch schon typisch von den Quarzitresten, die man sonst in rezenten Böden der Gegend findet, denn diese zeigen auch noch in kleinen Bruchstücken eine große mechanische Festigkeit. Ähnlich mürber Quarzit findet sich aber sonst noch in dem später zu besprechenden „Bruch Jagdschloß“, wo er, nach sonstigen Umständen zu urteilen, sicher das Produkt älterer, wahrscheinlich tertiärer Verwitterung darstellt. Der gelbe Sand ist nach seiner Ablagerung und Zusammensetzung durch die Tätigkeit des Wassers in Höhlungen der alten Quarzitoberfläche angesammelt: Er ist deutlich horizontal geschichtet, frei von Steinen aller Art und enthält an gröberen Bestandteilen nur eine geringe Menge von Resten der Milchquarzgänge, wie sie im Quarzit überall vorkommen. Diese Reste stellen sich dar als kleine, ca. 2—3 mm starke Plättchen, die leicht mit der Hand zerdrückt werden können und dann quer zu den Begrenzungsflächen in splittrige Kristalle zerfallen. Auch diese Empfindlichkeit zeigen Quarzitreste in rezenten Böden nicht. Der Sand ist demnach bei ihrer Verwitterung oder später aus Quarziten entstanden, die dem unterliegenden Gestein in seinem Zersetzungszustand durchaus entsprechen. Wann er allerdings in der heutigen Form zur Ablagerung gekommen ist, muß dahingestellt bleiben.

Untersucht wurden der Quarzit in 2 Stufen des Verwitterungsgrades und der rote, gelbe, weiße und braune Sand mit obigem Ergebnis (Tab. 2).

Die beiden Quarzitverwitterungsstufen unterscheiden sich wesentlich nur durch den sehr hohen Titangehalt der stärker verwitterten Probe. Sonst zeichnen sie sich durch die außerordentliche Armut an Basen und durch das niedrige Tonerde-Eisenverhältnis aus. Auf diese Eigentümlichkeiten möge erst bei der Besprechung des nächsten Profils näher eingegangen werden.

In dem gelben Sande hat sich nun offensichtlich ein rezentcs Profil entwickelt, das durch den Bleichhorizont und die roten Bänder im Untergrund als ein ziemlich stark podsoliertes rostfarbiges Waldbodenprofil im Sinne Stremmes charakterisiert ist, nämlich:

A₀ Rohhumus (nicht untersucht).

A₁ Brauner, humoser Sand (Probe 1).

A₂ Weißer Sand (Probe 3).

C Gelber Sand (Probe 2) mit den Illuvialstreifen des roten Sandes (Probe 4) als B-Horizont.

Bei den Schlußfolgerungen aus den Analysenergebnissen ist wegen der geringen Menge aller Bestandteile außer der Kieselsäure natürlich eine gewisse Vorsicht geboten. Immerhin wird die Anreicherung der Sesquioxyde, des Hydratwassers und der organischen Substanz im roten Sand deutlich. Die Verhältniszahlen dafür, auf den C-Horizont = 1 bezogen, lauten:

	A ₁	A ₂	B	C
Al ₂ O ₃ . .	2,2	0,6	2,9	1
Fe ₂ O ₃ . .	0,6	0,5	1,2	1
H ₂ O ⁺ . .	2,1	0,6	1,6	1

Die Horizonte A₂ und B zeigen durch diese Zahlen deutlich ihren Charakter als Eluvial- bzw. Illuvialhorizont. In A¹ ist durch die Humusverwitterung das Eisen angegriffen, und zwar ist es besonders der unlösliche Anteil, der sich verringert hat. Dieser beträgt nur mehr 0,13% gegen ca. 0,55% in den drei anderen Horizonten. Andererseits aber haben die feinsten Teilchen im Horizonte A¹ zugenommen (Ton-erde und Hydratwasser). Dieser Vorgang kommt in Sandböden auch sonst vor. So bemerkt E. Ramann: „Auffällig ist, daß die humosen Sande unter allen Umständen eine so sehr viel reichlichere Menge feinsten Teile ergeben haben als die tieferen Schichten, offenbar eine Folge der weiter vorgeschrittenen Verwitterung.“ „Es kann dies so weit gehen, daß diese (die obersten Bodenschichten) die an Mineralstoffen reichsten Teile des Bodens sind, wie dies Laufer in seinen Analysen meist gefunden hat¹⁾.“

Oben wurde auf die Veränderung des Quarzits dieses Profils durch eine frühere Verwitterung hingewiesen. Deutlicher und mit mehr Einzelheiten zeigen sich diese Erscheinungen in einem Steinbruch dicht südlich vom „Jagdschloß“.

Am stärksten differenziert ist die Lagerung an der Nordseite des Aufschlusses. Hier folgt von oben nach unten:

1. Dunkel-braungrauer Waldboden mit Rohhumus. 10—20 cm mächtig.
2. Hellgrauer Bleichhorizont. 20—30 cm.
3. Rezentler Illuvialhorizont, braun, lehmig, über 20 cm.
5. Eine poröse, sehr mürbe hellgraue Schicht, die mit Säure lebhaft aufbraust und etwa 20—30 cm mächtig ist.
6. Gelbbraunlicher, etwas lehmiger Sand, heller als 3, 40—60 cm. Wird nach unten zu rötlicher und geht allmählich über in

¹⁾ E. Ramann, Über die Verwitterung diluvialer Sande. Jahrb. preuß. geol. L.-A. 1884, S. 1—19.

7. Roter Sand, schwach tonig.
Nur an einer Stelle ist dazwischen eingeschaltet:
4. Etwa 1—2 cm mächtiger, sehr zäher, dunkelbraunroter Lehm, scharf abgegrenzt gegen 5.

In diesem ganzen Profil finden sich regellos verteilt Quarzitbrocken von hellgrauer Farbe. Diese sind in den oberen 3 Schichten sehr fest, werden nach unten zu aber immer mürber.

An der Südseite des Steinbruches fehlen die Horizonte 4—6 dieses Aufschlusses, dafür folgt dort unmittelbar unter dem rezenten Illuvialhorizont:

8. Ziegelroter Quarzitzersatz. Der Quarzit ist weißgrau und sehr mürbe, in den Spalten ist ebenfalls ziegelrotes, feineres Material zusammengeschwemmt; dies ist aber meistens noch recht sandig. Über 2 m mächtig.
9. Fester, anscheinend nicht angegriffener Quarzit ohne Rötung.

Wieder etwas abweichend ist das Profil in der südöstlichen Ecke. Hier befindet sich unter dem rezenten Profil 1—3 statt des roten Quarzitzersatzes eine Schicht von weißem Ton (ca. 30 cm) über bräunlichem Lehm, der nach der Tiefe zu selbst keine Rötung mehr zeigt.

Aus diesem Aufschluß wurden folgende Proben untersucht:

2. Bleichhorizont, sehr feinsandig, aber nicht tonig.
- 2a. Quarzite aus diesem Horizont. Sehr hart, mit blauerter, oberflächlicher Eisenimprägnierung, wie sie für den Taunusquarzit typisch ist, im übrigen dunkelgrau. Andere Stücke sind heller und ähneln mehr dem Quarzit 9.
3. Rezenter Illuvialhorizont. Der Anteil über 2 mm zeigt nur kleine, innen weißliche Quarzitbröckchen, keine Schieferreste.
5. Kalkhaltiger Horizont. Aus tonigen, hellbraunen und weißen, kalkigen Teilchen zusammengesetzt. Sand ist kaum zu erkennen. Der Anteil über 2 mm besteht aus weißen, noch ziemlich festen Quarziten.
8. Äußerlich mit ziegelrotem Eisenoxyd überzogener, innerlich aber rein weißer Quarzit. Leicht mit der Hand zu zerdrücken.
- 8a. Das zugehörige rote Material. Es ist sandig, doch man kann Glimmer- und Tonpartikelchen darin erkennen¹⁾. Unter der roten Zone erscheint der Quarzit zunächst noch angegriffen. Es wurden daher noch folgende Proben abgetrennt:
 - 9b. Hellgrauer, glimmeriger Quarzit, oberflächlich gerötet. In kleinen Stücken mit der Hand zu zerbrechen.
 - 9a. Weniger zersetzter Quarzit, innerlich hellgrau, auf den Klüften durch Eisen etwas gelb gefärbt. Der Bruch ist muschelig (quarzitisch, vgl. oben S. 505).
 9. Grauer, sehr fester und gleichmäßiger Quarzit, kaum Limonit auf den Spalten aufweisend.

¹⁾ Hiervon wurde eine zweite Probe genommen, nachdem sich herausgestellt hatte, daß die erste noch sehr sandig war. Nach dem Trocknen unterschieden sich die beiden zwar nur noch wenig, trotzdem wurde auch die zweite analysiert (8a I und II).

Im feinerztriebenen Zustande sind die Quarzite durchweg rein weiß, die hellere Farbe der Stücke 8, 9b und 9a beruht wohl eher auf einer Änderung der Struktur als auf einer abweichenden Zusammensetzung durch etwaige Entfernung des Eisens. Sämtliche Quarzite waren frei von Milchquarzgängen. Die Gesteinsproben zeigten folgende Zusammensetzung (Tab. 3).

Tabelle 3.

	9	9a	9b	8	2a
	Frischer Quarzit aus der Tiefe	Schwach zersetzter Quarzit	Stärker zersetzter Quarzit	Geröteter Quarzit	Quarzit aus dem Bleicherde- horizont
	%	%	%	%	%
SiO ₂ . . .	97,15	96,06	96,00	93,69	96,30
TiO ₂ . . .	0,21	0,13	0,25	0,27	0,22
Al ₂ O ₃ . . .	0,40	0,28	0,24	0,26	0,24
Fe ₂ O ₃ . . .	0,68	0,77	0,51	1,82	0,87
Mn ₂ O ₃ . . .	—	—	—	—	—
CaO . . .	0,29	0,37	0,36	0,70	0,42
MgO . . .	0,47	0,65	0,56	0,47	0,38
K ₂ O . . .	0,22	0,22	0,36	0,50	0,27
Na ₂ O . . .	0,14	0,18	0,19	0,19	0,25
P ₂ O ₅ . . .	0,43	0,35	st. Sp.	Sp.	Sp.
SO ₃ . . .	Sp.	Sp.	0,16	0,23	0,28
Glühverl. .	0,45	0,87	1,18	2,01	0,70
(H ₂ O—) . .	(0,12)	(0,20)	(0,18)	(0,27)	(0,16)
	100,44	99,88	99,81	100,14	99,93

Der fortschreitende Gang der Verwitterung macht sich in den Quarziten 9a und 8 nur wenig bemerkbar, wenn man die Zunahme von Eisen, Kalk, Kali und Hydratwasser in 8 als durch eine mechanische oder sonstige Zufuhr dieser Bestandteile aus dem umgebenden roten Material bedingt ansieht. Die Phosphorsäure wird fast vollständig entfernt, dafür nimmt die Schwefelsäure zu. Deutlich ist nur der Anstieg im Hydratwassergehalt. Der Quarzit aus dem Bleicherdehorizont unterscheidet sich (außer im Phosphor- und Schwefelsäuregehalt) nicht sehr stark von dem ganz frischen.

Die Analysen der Verwitterungsstufen ergaben folgende Resultate (Tab. 4).

Es liegt hier der Fall vor, daß eine offensichtlich ältere Verwitterungs-oberfläche überdeckt ist durch den eingangs¹⁾ erwähnten lehmigen

¹⁾ Vgl. S. 502.

Tabelle 4.

	9	2	3	8	8a I	8a II	5
	Frischer Quarzit aus der Tiefe	Bleich-horizont	Rezenter Illuvial-horizont	Geröteter Quarzit	Roter Horizont		Kalkhaltiger Horizont
	%	%	%	%	%	%	%
SiO ₂ . .	97,15	90,06	69,89	93,69	82,33	81,46	51,34
TiO ₂ . .	0,21	0,34	0,74	0,27	0,27	0,39	0,45
Al ₂ O ₃ . .	0,40	0,23	12,62	0,26	6,86	7,26	2,79
Fe ₂ O ₃ . .	0,68	1,52	6,15	1,82	3,46	3,26	6,67
Mn ₃ O ₄ . .	—	—	Sp.	—	—	—	0,01
CaO . .	0,29	0,39	0,55	0,70	0,56	0,98	18,49
MgO . .	0,47	0,35	1,25	0,47	0,24	0,44	0,82
K ₂ O . .	0,22	0,23	0,82	0,50	0,66	0,53	1,67
Na ₂ O . .	0,14	0,43	0,41	0,19	0,21	0,98	0,26
P ₂ O ₅ . .	0,43	0,03	0,05	Sp.	0,04	0,09	0,22
SO ₃ . .	Sp.	0,02	0,07	0,23	0,02	0,01	0,04
Glühverl. (H ₂ O—) .	0,45	6,01	7,54	2,01	5,22	4,71	17,11
	(0,12)	(0,93)	(2,72)	(0,27)	(1,20)	(0,60)	(1,62)
	100,44	99,61	100,09	100,14	99,87	100,11	99,87
Wasser- und organ. Substanz-frei berechnet:							
SiO ₂ . .		93,78	72,10		83,80	82,20	52,25
TiO ₂ . .		0,35	0,76		0,27	0,39	0,46
Al ₂ O ₃ . .		0,24	13,02		6,98	7,33	2,84
Fe ₂ O ₃ . .		1,58	6,34		3,52	3,29	6,79
Mn ₃ O ₄ . .		—	Sp.		—	—	0,01
CaO . .		0,41	0,57		0,57	0,99	18,82
MgO . .		0,36	1,29		0,24	0,44	0,83
K ₂ O . .		0,24	0,85		0,67	0,53	1,70
Na ₂ O . .		0,45	0,42		0,21	0,99	0,26
P ₂ O ₅ . .		0,03	0,05		0,04	0,09	0,22
SO ₃ . .		0,02	0,07		0,02	0,01	0,04
Hydratwasser .		2,54	4,53		3,66	3,74	15,77 ¹⁾
		100,00	100,00		99,98	100,00	99,99

Quarzitschutt. Nur in dieser überliegenden Decke hat sich dann ein rezentes Bodenprofil entwickelt, das sich von dem an der Straße Jagdschloß-Aulhausen gelegenen nur durch eine weitergehende Podsolierung unterscheidet. Dies erklärt sich leicht durch die Lage auf der Hochfläche, wo sich das Profil, ungestört durch Hangrutschungen, kräftiger entwickeln konnte. Der geringe Kaligehalt deutet auf mäßige Beteili-

¹⁾ + CO₂.

Tabelle 4 (Fortsetzung)

HCl-Auszüge:

	9	2	3	8	8a I	8a II	5
	Frischer Quarzit aus der Tiefe	Bleich-horizont	Rezenter Illuvial-horizont	Ge-röteter Quarzit	Roter Horizont		Kalk-haltiger Hori-zont
	%	%	%	%	%	%	%
SiO ₂ HCl-lösl. . .		0,14	0,12		0,16	0,18	0,33
(SiO ₂ Karbonat-lösl.)		(0,51)	(1,21)		(0,99)	(1,17)	(3,06)
TiO ₂ . .		0,02	0,03		—	—	—
Al ₂ O ₃ . .		0,05	5,24		2,14	1,55	0,55
Fe ₂ O ₃ . .		0,71	4,11		1,58	1,66	3,41
Mn ₃ O ₄ .		—	Sp.		—	—	—
CaO . .		—	0,13		—	0,10	17,22
MgO . .		0,01	0,36		0,04	0,25	0,44
K ₂ O . .		0,03	0,22		0,07	0,16	0,73
Na ₂ O . .		0,02	0,02		0,02	0,03	0,13
P ₂ O ₅ . .		0,03	0,04		0,03	0,09	0,22
SO ₃ . .		0,02	0,08		0,02	0,01	0,04
(H ₂ O b. 105°)		(1,16)	(4,46)		(2,27)	(1,82)	(1,62)
Glühverl.		6,74 ¹⁾	8,38 ²⁾		5,90 ³⁾	5,69	17,11
Unlös.							
Rückst.		92,14	81,10		89,91	90,37	60,18
		99,91	99,83		99,87	100,09	100,36

Kalkhaltiger Horizont (5) wasser-, organ. Substanz- u. Karbonat-frei berechn.:

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	CaO	MgO
%	%	%	%	%	%	%
77,09	0,68	4,19	10,02	0,01	1,91	0,57
K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Hydr.-H ₂ O	Summe	
%	%	%	%	%	%	
2,51	0,39	0,33	0,06	2,25	100,01	

gung von Tonschieferanteilen an der Zusammensetzung hin, und nur diese Feststellung, sowie allenfalls noch der erhöhte Eisengehalt, lassen auf einen genetischen Zusammenhang mit Schichten, die den unterliegenden ähneln, schließen. Dagegen zeigt die Beschaffenheit der Quarzitstücke in den obersten Bodenhorizonten, daß zu mindest ein

¹⁾ 2,65 % Humus.

²⁾ 0,43 % Humus.

³⁾ 0,42 % Humus.

erheblicher Teil des Bodenmaterials von anderen Stellen herkommen muß und erst nach einer Klimaänderung die alte Oberfläche überdeckt hat. Wohl über den Charakter des Klimas, das zur Bildung der heute begrabenen Verwitterungsfläche führte, nicht aber über die Zeit, zu der sie sich bildete, lassen sich auf Grund obiger Befunde gewisse Aussagen machen. Die Veränderung der Quarzite, wie wir sie in den tieferen, geröteten Zonen erkennen und die sich durch eine starke Zermürbung des Gesteins kund tut, findet heutzutage in unseren Breiten nicht mehr statt, wohl aber in den Tropen. So schreiben u. a., indem sie auf einen solchen Tatbestand Rücksicht nehmen, H. H. Bennett und R. V. Allison: „The quartz schist through weathering has become so weakened and brittle that chunks of it fall into pieces with but slight impart“. Diese verwitterten Quarzite zeigen gelbe und rote Farbe¹⁾. Im Zusammenhang mit dieser Umwandlung des Gesteins könnte man die starken Rötungen als Produkte einer tropischen oder subtropischen Verwitterung deuten, etwa im Sinne einer Lateritisierung. Schwierig bleibt die Erklärung der Bildung des kalkhaltigen Horizontes. Die Beschaffenheit der in dieser Schicht enthaltenen Quarzitrete zeigt, daß diese durch Kalkzufuhr zu einem Verwitterungsprodukt des Quarzits entstanden ist. Da der Taunusquarzit selbst so gut wie kalkfrei ist, könnte der Kalkhorizont in seiner Entstehung auf ältere Kalkablagerungen zurückzuführen sein. In diesem Falle bestände aber die Möglichkeit, die geröteten Bildungen als Reste einer ehemaligen „terra rossa“-Bildung aufzufassen und damit ein nur mediterranes Klima dafür verantwortlich zu machen. Jedenfalls braucht im vorliegenden Falle ein enger Zusammenhang dieser Rötung mit der Quarzitzermürbung nicht zu bestehen; das zeigt ein Vergleich mit den Verhältnissen in der zuvor besprochenen Sandgrube, wo gelbe und weiße Sande die Stelle der roten Produkte einnehmen.

In einem Sand- und Schotteraufschluß rechts am Wege von Geisenheim zum Röspelkopf zeigt sich wiederum ein ganz anderes Bild. Der Fundort liegt etwa 150 m südlich des genannten Berges, nach Lepplas Karte stehen hier die dunkelgrauen Quarzite und Tonschiefer des oberen Taunusquarzits an, jedoch sind sie überdeckt mit dem mehrfach erwähnten lehmigen Quarzitschutt diluvialen bis alluvialen Alters. Auf der Sohle der Grube findet man in einzelnen Partien das anstehende Gestein, und zwar sind die Schichten senkrecht gestellt und vielfach gestört. Von hier wurden folgende Proben entnommen:

¹⁾ H. H. Bennett und R. V. Allison, „The soils of Cuba“. Washington 1928, S. 246.

1. Der Quarzit: Er ist zwar sehr fest und dunkelgrau gefärbt und von zahlreichen Milchquarzadern durchzogen, dennoch ist er nicht mehr frisch, sondern durch Verwitterungsvorgänge stark angegriffen und durch und durch von roten und gelben Eisennestern durchsetzt.
2. An Stellen, wo der Quarzit in dünneren Platten ansteht, ist er mit rotem Ton in dünner Schicht überzogen. Zugleich ist er rissig und läßt sich daher gut zerkleinern, doch sind die kleineren Bruchstücke dann fest wie der Quarzit (1) beschaffen.
3. Sehr dünnplattiger, fast schiefriger Quarzit mit denselben roten Tonbeimengungen, so daß der die Analyse störende Tongehalt dieser Probe nicht ganz entfernt werden konnte.
6. Zäher, getrocknet sehr harter weißer Ton mit gelben Adern und Gängen. Nach den Anzeichen seiner Lagerung zwischen Quarzitbänken zu urteilen, ist es ein stark veränderter Tonschiefer. Man findet darin auch noch einige, äußerlich Konkretionen ähnelnde Gebilde, die sich durch starke Eisenfärbung und Glimmerreichtum jedoch als Restprodukt der Aufbereitung von Phyllit zu erkennen geben.

Das Bodenprofil zeigt nur 2 deutlich voneinander getrennte Teile. Zu oberst liegt der lehmige Quarzitschutt, humos und hellbraun gefärbt, die Quarzitstücke sind sehr zahlreich und kaum angegriffen (Probe 5). Darunter lagert mehr als meterstark roter Sand; er ist sehr gleichmäßig von mittelkörniger Gesamtbeschaffenheit und enthält keine gröberen Anteile außer Milchquarzresten, die denen der oben auf S. 510 besprochenen Sandgrube gleichen (Probe 4). Bei dem lehmigen Quarzitschutt handelt es sich um ein unter den normalen Bedingungen der Aufbereitung hervorgegangenes Produkt; anders liegt es aber offenbar mit dem darunter lagernden Sande und dem Quarzit sowie den eingeschalteten weißen Tonpartien, die alle das Merkmal einer starken Umwandlung tragen, wie solches besonders durch den Ausfall der Analysen 6 und 4 gekennzeichnet wird, ganz abgesehen von dem äußeren Habitus dieser Proben. Diese 6 Proben zeigten folgende Zusammensetzung (Tab. 5).

So zeigen uns die ersten Proben die von Leppla und auch von anderen Autoren erwähnten veränderten Quarzite (1—3) und Tonschiefer (6). Der letztere (6) zeigt naturgemäß die größten Veränderungen, und wenn man voraussetzt, daß die ursprüngliche Zusammensetzung des Tonschiefers etwa den eingangs mitgeteilten Analysen mit mindestens 65% Kieselsäure und 16% Al_2O_3 entspricht, so ist eine deutliche Kaolinisierung eingetreten. Eisen- und Kaligehalt sind erheblich herabgesetzt, die Tonerde hat um rund 10% zugenommen. Viel geringer sind die Veränderungen in der Zusammensetzung des Quarzits. Dieser ist wohl ziemlich glimmerreich gewesen. Da man annehmen kann, daß die dünnplattigen Schichten stärker als die dickbankigen Quarzite der Probe 1 angegriffen sind, so folgt, daß bei der hier vor sich gegangenen Zersetzung der Quarzit an Mineral-

Tabelle 5.

	1	2	3	6	4	5
	Quarzit	Quarzit ver- wittert	Quarzit stark ver- wittert	Ton	Roter Sand	Lehmiger Quarzit- schutt
	%	%	%	%	%	%
SiO ₂ . . .	92,80	92,90	92,59	56,50	86,02	77,56
TiO ₂ . . .	0,31	0,16	0,14	1,34	0,52	0,94
Al ₂ O ₃ . . .	1,78	0,94	3,42	26,13	4,61	8,49
Fe ₂ O ₃ . . .	1,11	1,37	1,34	3,61	2,65	3,26
Mn ₂ O ₄ . . .	Sp.	Sp.	Sp.	—	0,01	—
CaO . . .	—	—	—	1,06	0,28	0,78
MgO . . .	0,87	0,89	0,73	1,36	2,17	0,46
K ₂ O . . .	1,20	1,24	0,40	2,90	1,38	0,97
Na ₂ O . . .	0,15	0,21	0,08	0,15	0,13	0,27
P ₂ O ₅ . . .	0,53	0,52	0,10	0,04	0,05	0,11
SO ₃ . . .	0,13	0,20	st. Sp.	0,01	0,02	0,04
Glühverl. .	1,02	1,13	0,94	6,91	2,25	7,08
(H ₂ O—) . .	(0,03)	(0,15)	(0,11)	(0,35)	(0,18)	(0,90)
	99,90	99,56	99,74	100,01	100,09	99,96
Wasser- und organ. Substanz-frei berechnet:						
SiO ₂ . . .	92,93	93,44	92,95	56,80	86,20	80,15
TiO ₂ . . .	0,31	0,16	0,14	1,35	0,52	0,97
Al ₂ O ₃ . . .	1,78	0,95	3,43	26,28	4,62	8,77
Fe ₂ O ₃ . . .	1,11	1,38	1,34	3,63	2,66	3,37
Mn ₂ O ₄ . . .	Sp.	Sp.	Sp.	—	0,01	—
CaO . . .	—	—	—	1,07	0,28	0,81
MgO . . .	0,87	0,90	0,73	1,37	2,17	0,48
K ₂ O . . .	1,20	1,25	0,40	2,92	1,38	1,00
Na ₂ O . . .	0,15	0,21	0,08	0,15	0,13	0,28
P ₂ O ₅ . . .	0,53	0,52	0,10	0,04	0,05	0,11
SO ₃ . . .	0,13	0,20	st. Sp.	0,01	0,02	0,04
Hydrat- wasser	0,99	0,99	0,83	6,38	1,96	4,02
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

substanzen aller Art verarmt, denn die Tonerdezunahme in 3 ist, wie schon angedeutet, auf Verunreinigung mit rotem Ton zurückzuführen.

Der rote Sand, der als Aufbereitungsprodukt des Taunusquarzits zu gelten hat, weist desgleichen auf eine von der normalen rezenten Verwitterungsweise abweichende Entwicklung hin, wie solches schon rein äußerlich, insbesondere durch die rote Farbe, die hier nicht als Folge einer Eisenanreicherung infolge einer Illuvialhorizontbildung anzusprechen ist, sondern ihr Zustandekommen offenbar den gleichen

Tabelle 5 (Fortsetzung)

HCl-Auszüge:

	1	2	3	6	4	5
	Quarzit	Quarzit ver- wittert	Quarzit stark ver- wittert	Ton	Roter Sand	Lehmiger Quarzit- schutt
	%	%	%	%	%	%
(SiO ₂ -HCl- lösli.				0,11	0,09	0,13
SiO ₂ -Karb.- lösli.)				(0,21)	(0,48)	(0,91)
TiO ₂				0,01	—	0,02
Al ₂ O ₃				0,44	0,42	0,63
Fe ₂ O ₃				1,99	1,77	2,86
Mn ₃ O ₄				—	—	—
CaO				0,04	0,06	Sp.
MgO				0,06	0,08	0,20
K ₂ O				0,06	0,13	0,09
Na ₂ O				0,02	0,03	0,06
P ₂ O ₅				0,04	0,05	0,11
SO ₃				0,01	0,02	0,04
(H ₂ O ⁻)				(3,40)	(0,45)	(1,77)
Glühverl.				9,11	2,20	7,25
Unlösli.						
Rückst.				87,67	95,18	88,49
				99,56	100,03	99,88
CO ₂				—	—	—
Humus				0,22	0,11	2,29
Hydrat- wasser				5,49	1,64	3,19
Feuchtigkeit				3,40	0,45	1,77
				9,11	2,20	7,25

Kräften verdankt, die auch den Quarzit und den Tonschiefer so stark umgewandelt haben. Kaolinisierung des Tonschiefers und Rötung der quarzitischen und sandigen Materialien gehen hier Hand in Hand miteinander.

Das Eisen, das die Tonschiefer bei der Kaolinisierung verloren haben, ist an anderen Stellen angehäuft. Eingangs wurde schon erwähnt, daß auf diese Weise vor allem in Kontakt mit Kalken, aber auch sonst Erzlagerstätten entstanden sind, wie z. B. das von Reusch auf Tonschiefern beschriebene Vorkommen. Ein ähnliches Lager, in dem auch in früherer Zeit Schürfversuche unternommen worden sind, befindet sich wenige 100 m östlich von der Rossel am Niederwald.

Tabelle 6.

	1	2	3	4
	Waldboden	Gelber Lehm	Blutrote Schicht	Eisenerz
	%	%	%	%
SiO ₂	58,41	81,35	68,67	60,16
TiO ₂	0,31	0,78	0,76	0,58
Al ₂ O ₃	0,83	6,02	0,24	0,04
Fe ₂ O ₃	1,85	4,67	23,02	33,27
Mn ₂ O ₄	—	—	—	—
CaO	0,94	0,66	0,38	1,10
MgO	1,11	0,65	0,51	0,13
K ₂ O	0,96	1,14	1,00	0,96
Na ₂ O	0,40	0,33	0,25	0,25
P ₂ O ₅	0,12	0,12	0,07	0,27
SO ₃	0,10	0,03	Sp.	0,35
Glühverl.	34,75	4,19	5,11	3,31
(H ₂ O)	(4,54)	(0,96)	(1,08)	(0,51)
	99,78	99,94	100,01	100,42
Wasser- und organ. Substanz-frei berechnet:				
SiO ₂	80,82	84,96	72,36	61,95
TiO ₂	0,48	0,81	0,80	0,60
Al ₂ O ₃	1,28	6,29	0,25	0,04
Fe ₂ O ₃	2,84	4,88	24,27	34,26
Mn ₂ O ₄	—	—	—	—
CaO	1,45	0,69	0,40	1,13
MgO	1,71	0,68	0,54	0,13
K ₂ O	1,48	1,19	1,05	0,99
Na ₂ O	0,62	0,34	0,26	0,26
P ₂ O ₅	0,18	0,13	0,07	0,28
SO ₃	0,15	0,03	Sp.	0,36
	100,01	100,00	100,00	100,00

Das Profil, soweit man hier von einem solchen sprechen kann, ist durch die alten Grabungen gestört, doch lassen sich folgende Verwitterungsprodukte unterscheiden, die unter einem Humuswaldboden liegen, der fast schwarz ist und sehr viel Buchenrohhumus und dunkelgraue, schwach gerötete Quarzite enthält (1), nämlich:

2. Gelbbraune, lehmige Sandschicht; mit stark limonitisch verfärbten Quarzitstücken. Bei 20 cm Tiefe geht sie über in
3. Blutrote Sicht, ziemlich sandig, mit roten Gesteinen.
4. Rotes Erz; dieses ist konglomeratisch; in rotem Bindemittel finden sich weiße Quarzitreste und schwarz-rote, oolithähnliche Gebilde, die aus Quarzit durch Eiseninfiltration hervorgegangen sein dürften (Tab. 6).

¹⁾ Da die große Menge an gröberen Pflanzenteilen eine einwandfreie Humusbestimmung in 1 unmöglich machte, konnte Hydratwasser nicht berechnet werden.

Tabelle 6 (Fortsetzung)

HCl-Auszüge:

	1	2	3	4
	Waldboden	Gelber Lehm	Blutrote Schicht	Eisenerz
	%	%	%	%
SiO ₂ HCl-lösl.	0,1 ;	0,13	0,14	
(SiO ₂ Karb.-lösl.)	(0,04)	(0,65)	(0,35)	
TiO ₂	Sp.	0,03	0,05	
Al ₂ O ₃	0,53	4,93	0,17	
Fe ₂ O ₃	1,10	2,14	13,24	
Mn ₃ O ₄	—	Sp.	—	
CO	0,17	—	0,04	
MgO	0,10	0,13	0,01	
K ₂ O	0,07	0,10	0,05	
Na ₂ O	0,06	0,09	0,03	
P ₂ O ₅	0,12	0,12	0,06	
SO ₃	0,10	0,03	Sp.	
Glühverl.	41,51	4,08	5,43	
(H ₂ O ⁻)	(12,60)	(1,38)	(1,61)	
Unlös. Rückst.	56,15	87,73	80,70	
	100,04	99,78	99,83	

Hiernach unterscheidet sich das Erzvorkommen von der Rossel wesentlich in 2 Punkten von dem von H. Reusch¹⁾ beschriebenen. Der erste ist das Fehlen von Mangan, das durchaus mit der sonst im Taunusquarzit beobachteten Armut daran in Einklang steht, der zweite ist die andersartige Zusammensetzung des vererzten Gesteines. Die Tonerdeanreicherung im gelbbraunen Sand dürfte als sekundär und im Zusammenhang stehend mit der Vererzung anzusehen sein, denn der zugehörige Waldboden zeigt nichts von einer erheblichen Beteiligung von Tonschiefern an seinem Aufbau; er gleicht vielmehr am ehesten den aus tertiären Sanden hervorgegangenen Bodenbildungen. Sein hoher Gehalt an Alkalien und Erdalkalien stammt wohl aus den Pflanzenresten, unter denen besonders Knospenschuppen von Buchen den Hauptteil ausmachen.

Um auch noch ein Bild von der Beschaffenheit der im Gebiet des Taunusquarzits sich bildenden Ackerböden zu erhalten, wurden drei Ackerbodenproben aus den zum Jagdschloß Niederwald gehörenden Feldern nördlich vom Schloß zwischen der Sandallee („Große Allee“) und dem Fußweg nach Abmannshausen entnommen und untersucht, die einen mäßig nach Norden geneigten Hang bedecken. Probe 1 wurde am Wege nach Abmannshausen, Probe 2 an der Straße nach

¹⁾ H. Reusch, a. a. O., S. 99, 105.

Tabelle 7.

Mechanische Analyse:	1 %	2 %	3 %
Sand 2—0,2	14,79	10,98	13,51
Feinsand 0,2—0,06 . .	23,17	17,70	19,27
Mehlsand 0,06—0,02 . .	38,82	44,45	40,64
Schluff 0,02—0,002 . .	19,59	23,65	23,95
Rohton unter 0,002 . .	2,15	2,25	2,20
	98,52	99,03	99,57
	Abmannshäuser Weg %	Aulhäuser Weg %	Sandallee %
SiO ₂	82,13	82,09	82,74
TiO ₂	0,73	0,71	0,76
Al ₂ O ₃	4,91	5,13	5,49
Fe ₂ O ₃	2,80	2,77	2,45
Mn ₃ O ₄	0,02	0,01	0,01
CaO	1,12	1,23	1,20
MgO	0,82	1,15	0,96
K ₂ O	1,06	1,12	0,99
Na ₂ O	0,54	0,58	0,43
P ₂ O ₅	0,09	0,06	0,09
SO ₃	0,08	0,08	0,09
Glühverl.	5,74	5,09	5,18
(H ₂ O b·105°)	(0,83)	(0,75)	(0,76)
	100,04	100,02	100,39
HCl-Auszüge:			
SiO ₂ HCl-lösl.	0,13	0,13	0,12
(SiO ₂ carb.-lösl.) . . .	(1,01)	(0,99)	(0,76)
TiO ₂	0,02	0,02	0,03
Al ₂ O ₃	1,26	1,44	1,42
Fe ₂ O ₃	1,84	1,83	1,63
Mn ₃ O ₄	—	—	—
CaO	0,34	0,22	0,21
MgO	0,09	0,17	0,23
K ₂ O	0,08	0,06	0,07
Na ₂ O	0,02	0,02	0,02
P ₂ O ₅	0,09	0,06	0,09
SO ₃	0,08	0,08	0,09
Glühverl.	6,66	5,41	5,23
(H ₂ O—)	(2,10)	(1,65)	(1,52)
(CO ₂)	(—)	(—)	(—)
(Humus)	(2,13)	(2,01)	(1,91)
(Hydratwasser)	(2,43)	(1,75)	(1,80)
Unlös. Rückst.	89,42	90,33	90,81
	100,03	99,77	99,95

Aulhausen, Probe 3 an der Sandallee gesammelt. Alle Fundorte gehören nach der preußischen Karte dem Bereich des älteren Taunusquarzits, nach der hessischen dagegen dem Quarzitschotter im Gehängelehm, der ersteren überdeckt, an. Neben Bauschanalyse und Salzsäureauszügen wurden noch Schlämmanalysen nach Köttgen-Atterberg (Tab. 7) sowie die Nährstoffbestimmung nach der Neubauerschen Keimpflanzenmethode ausgeführt.

Die wurzellöslichen Nährstoffe nach Neubauer stellten sich folgendermaßen:

	für 1	2	3
an K_2O	8,8 mg	4,0	11,5
„ P_2O_5	5,4 „	0,0	5,4

Wie in den Analysen, so ähneln sich die 3 Ackerböden auch in ihrer äußerlichen Beschaffenheit sehr; sie sind grau gefärbt, allenfalls Nr. 3 etwas rotstichig. Sie sind als recht reine Quarzitverwitterungsböden anzusprechen. Ihr Gehalt an Rohton ist trotz der 5% Al_2O_3 nur gering, so daß von einer Verlehmung, wie sie die hessische Karte andeutet, wohl kaum gesprochen werden kann. Auffällig ist bei allen dreien der hohe Gehalt an Kalk im Vergleich zum Quarzit. Der Kalk scheint aber fast ausschließlich in silikatischer Bindung vorzuliegen. Die Menge des wurzellöslichen Kalis ist bei allen Ackerböden nur mäßig groß, mit Phosphorsäure sind nur die Proben 1 und 3 genügend versehen. Jedenfalls spiegelt sich in der Natur und Beschaffenheit aller drei Ackerböden deutlich ihre Herkunft aus dem Taunusquarzit wieder.

Zusammenfassung.

Durch die vorliegende Arbeit konnte gezeigt werden, daß die im südlichen Verbreitungsgebiet des Taunusquarzits auftretenden Verwitterungsprodukte in vielen Fällen nicht dem normalen Verwitterungsvorgang, wie er aus der Zusammensetzung des Gesteins theoretisch gefolgert werden müßte, entsprechen. Die unzweifelhaft rezente Verwitterung führt schon zu weit lehmigeren Bildungen als selbst bei Berücksichtigung des Schiefergehaltes des Gesteins zu erwarten ist. Außerdem finden sich aber Verwitterungserscheinungen, die auf eine viel tiefer greifende Zersetzung hindeuten. Der Bleichung der Tonschiefer entspricht eine Veränderung des Quarzits, die aber naturgemäß in der chemischen Zusammensetzung nur wenig zum Ausdruck kommt und sich z. T. als eine starke Zermürbung des Gesteins bemerkbar macht. Dazu zeigen sich gerötete Zonen einer teilweise erheblichen Eisenanreicherung. Alles deutet darauf hin, daß es sich um Produkte

aus der Vorzeit handelt. Dies tritt ganz besonders dort in Erscheinung, wo es möglich ist, die rezente Podsolverwitterung in den präzementen Umwandlungsprodukten nachzuweisen.

Die Ausbildung und Beschaffenheit der Verwitterungsprodukte des Taunusquarzits im vorliegenden Gebiet sprechen also dafür, daß diese Gebilde zu wesentlich verschiedenen Zeiten entstanden sind. Diese Ansicht, die sich bisher nur auf rein geologische Erkenntnis stützen konnte, erhält auf Grund der vorliegenden chemisch-bodenkundlichen Untersuchungen eine gesichrtere Grundlage.

Göttingen, im Dezember 1937.

Der Einfluß der seltenen Erden und einiger anderer Komponenten auf die physikalisch-optischen Eigenschaften innerhalb der Epidotgruppe.

Von **Horst-Günter Tempel**, Halle (Saale).

Mit 11 Abbildungen im Text.

I. Einleitung.

Bei der Untersuchung von Titan- und Zirkonmineralien durch W. Kunitz [16] hatte sich ergeben, daß in der Eudialytgruppe den seltenen Erden, die dort das Calcium isomorph ersetzen, ein gewisser Einfluß auf die Lichtbrechung und die Dichte zuzusprechen ist. Ein gleicher Einfluß ließ sich bei den Titaniten beobachten und wurde endlich bei den Zirkonen wiedergefunden, wo die seltenen Erden im wesentlichen an die Stelle des Zirkoniums treten. Es gelang jedoch in den meisten Gruppen nicht, den Einfluß der seltenen Erden auf die physikalischen Konstanten kurvenmäßig zu erfassen, weil der Eintritt der seltenen Erden in nur beschränktem Maße erfolgt und die Erkenntnis durch Überlagerung anderer isomorpher Komponenten erschwert wird. Bereits Zambonini [37] hat in den von ihm auf synthetischem Wege hergestellten Mischkristallen bei Zunahme der seltenen Erden ein gleiches Ansteigen der Lichtbrechung wahrgenommen. Um den Einfluß vollständiger übersehen zu können, wurde versucht, noch andere Mineralgruppen heranzuziehen. Hierfür schien keine Gruppe geeigneter als die Epidotgruppe, in der der Gehalt an seltenen Erden durch die Orthite, die in der Literatur oft als Cerepidote bezeichnet werden, einen ganz beträchtlichen Wert erreicht. So wurde mir als Aufgabe gestellt, diesem Einfluß der seltenen Erden auf die physikalisch-optischen Eigenschaften innerhalb der Epidotgruppe nachzugehen.

Für die Stellung des Themas und für die wertvollen Anregungen während der Durchführung der Arbeit bin ich Herrn Dozenten Dr. W. Kunitz zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Eingehend ist die Epidotgruppe schon vor längerer Zeit von Goldschlag [12] bearbeitet worden. Er hat versucht, durch eine Zusammenstellung der in der Literatur angeführten analysierten Vorkommen und der sich hierzu verstreut vorfindenden optischen Werte Beziehungen festzustellen. Zwischen dem Achsenwinkel und der chemischen Zusammensetzung hat er ziemlich genaue Zusammenhänge erkennen können. Bei den Brechungsexponenten zeigten sich jedoch noch Unstimmigkeiten, wie auch nicht anders zu erwarten war, da ja bei dieser Zusammenstellung eine gewisse Unsicherheit darin bestand, daß ihm nicht die Werte der analysierten Originale vorlagen.

Bei den Orthiten hat Zenzén [39] die Erkenntnisse dadurch zu ergänzen versucht, daß er von Exemplaren jener Vorkommen, die schon von Cleve und Engström [7] analysiert wurden, optische Bestimmungen ausführte. Zu einer Abhängigkeit zwischen chemischer Zusammensetzung und physikalisch-optischen Eigenschaften ist er aber hier nicht gekommen. Nur gewisse Zusammenhänge zwischen der Lichtbrechung und der Dichte konnten festgestellt werden. Ältere Analysen, zwar von namhaften Chemikern durchgeführt, und Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung von ein und demselben Vorkommen mahnen dabei zur Vorsicht.

Hiernach ist zu erkennen, daß es nur möglich ist, bestimmte Aussagen zu machen, wenn man die optischen Bestimmungen durch eigens ausgeführte Analysen von ein und demselben Vorkommen ergänzt und die früheren Werte nachprüft. Hierzu finden sich schon in der Literatur Angaben von Orlov [26], Heritsch [13], Rinaldino [28], Lüdecke [19], Wells [35], Fromme [9], Walker und Parsons [33] und anderen vor. Die Werte wurden zur weiteren Ergänzung ausgenutzt.

Aus dieser kurzen Zusammenstellung ist zu ersehen, daß man nicht gleich mit der Untersuchung der Orthite beginnen konnte, sondern daß zunächst die Beziehungen in den Epidoten vornehmlich zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Lichtbrechung noch genauer zu klären waren. Erst dann versprach es Erfolg, auch bei den Orthiten, die nach Machatschki [21] als Glieder der Epidotgruppe zu betrachten sind, gewisse Anhaltspunkte zu gewinnen. Dies war um so wichtiger, da bei den Orthiten nur wenige verschiedene Vorkommen und Exemplare als Untersuchungsmaterial zur Verfügung standen.

Durch das Entgegenkommen des Direktors des hiesigen Mineralogischen Institutes, Herrn Professor Dr. F. v. Wolff, war es mir gestattet, das Untersuchungsmaterial aus der mineralogischen Sammlung zu entnehmen. Außerdem erhielt ich von Herrn Apotheker Dr. Fromme einen Orthitkristall aus dem Radautal im Harz und einige weitere Hinweise über dieses Orthitvorkommen, die von mir

verwertet wurden. Den genannten Herren spreche ich an dieser Stelle für die Förderung meiner Arbeit meinen Dank aus. Auch sei Herrn Dr. Otto, dem Assistenten des hiesigen Institutes, für seine freundlichen Ratschläge gedankt.

Für die Epidote stand verhältnismäßig gutes Material zur Verfügung. Große Kristalle, die frei von jeglichen fremden Einschlüssen waren, konnten, ohne daß sie einer besonderen mechanischen Reinigung unterzogen wurden, zur Analyse verwandt werden. Beim Orthit dagegen war die Materialbeschaffung weit schwieriger, da die Orthitkristalle einesteils meist verwachsen sind mit Cerit, zum anderen eine Reihe von Orthiten aus den Gesteinen isoliert werden mußte. Hierzu war eine größere Menge Material nötig. Von den beiden Orthitvorkommen, am Glasbachkopf in Thüringen und im Triebischthal, wurde z. B. nur ungefähr 0,1 g Pulver gewonnen, so daß wegen der großen Anzahl der Kationen des Orthitmoleküls keine vollständige Analyse durchgeführt werden konnte. Auch gelang hier nicht ganz die Abtrennung vom Titanit. Infolgedessen konnten diese beiden Vorkommen für die anzustellenden Betrachtungen nicht verwertet werden.

Für die Isolierung des Orthits wurde die phasenanalytische Methode [36] angewandt, indem zuerst mit Bromoform die schweren Bestandteile abgeschieden wurden, in denen sich der Orthit anreicherte. Dann erst konnte der Orthit von den schweren Bestandteilen, nämlich der Hornblende, den Glimmern, dem Magnet Eisen und dem Titanit getrennt werden. Hierzu kam als Trennungsflüssigkeit die Clericilösung zur Anwendung, die sich durch Verdünnen mit Wasser auf die jeweils gewünschte Dichte bringen ließ. Es mußte in jedem Fall sehr genau gearbeitet werden, um den Titanit, dessen Dichteunterschied mit dem Orthit sehr gering ist, vollkommen zu isolieren. So deutet ein Titangehalt der Analysen auch auf einen noch geringen Gehalt an Titanit hin.

Bei den Analysen wurde besonderer Wert auf die Bestimmung der niederen Oxyde des Eisens, des Wassers und der seltenen Erden gelegt. Die Bestimmung des Ferro Eisens geschah nach der bei Treadwell und Biltz beschriebenen Methode, die wohl die genaueste ist und auch Fromme [10] bei den Orthiten angewandt hat. Mit gleicher Sorgfalt wurde die Wasserbestimmung durchgeführt. Sie geschah nach dem im hiesigen Institut ausgearbeiteten Verfahren auf direktem Wege nach der abgeänderten Sipöczschen Methode. Die seltenen Erden wurden abgetrennt nach Moore [24] und Scott [2] und in eine Cer- und Ytterfraktion zerlegt. Um etwaige Mengen an Beryllium zu bestimmen, wurde die Oxychinolinmethode nach Berg [1] benutzt, die auch zur Abscheidung des Magnesiums diene. Der übrige Gang der Analyse hielt sich an die bewährten Methoden der Silikatanalyse

nach Hillebränd, Dittrich, Dittler, Treadwell und Biltz.

Von den physikalischen Bestimmungen wurde die Dichte nach der Schwebemethode durch Titration bestimmt. Sie erwies sich genauers als die Pyknometermethode und konnte bei den Orthiten gleichzeitig mit der Isolierung durchgeführt werden, womit die Gewähr gegeben war, daß nur eine bestimmte Dichtefraktion zur Analyse gelangte. Um die optischen Bestimmungen auf die Dichtefraktion zu beziehen, wurde die Ermittlung der Brechungsexponenten nach der Einbettungsmethode an Pulverpräparaten vorgenommen. Da die Orthite eine verhältnismäßig schwache Doppelbrechung haben, fallen etwaige Fehler weniger ins Gewicht. Nichtsdestoweniger wurden an Gesteinsdünnschliffen die optischen Daten kontrolliert. Bei den Epidoten ließen sich leicht orientierte Dünnschliffe senkrecht b und parallel 100 anfertigen, die für die Bestimmung der drei Brechungsexponenten α , β , γ nötig waren. Als Einbettungsflüssigkeit diente bei den Epidoten ein Satz einer Methylenjodidlösung in α -Bromnaphthalin mit Brechungsunterschieden von 0,002 [29], der mittels der Mischungsregel hergestellt wurde, während bei den Orthiten wegen der höheren Lichtbrechung eine Lösung von Schwefel in Methylenjodid [18], deren Brechung sich von 1,78 bis 1,74 auch wieder mit Hilfe der Mischungsregel variieren ließ, zur Anwendung kam.

Von der Bestimmung des Achsenwinkels wurde in den meisten Fällen abgesehen, da ja einerseits der Achsenwinkel bei den Epidoten durch die Goldschlagsche Kurve bereits festgelegt ist, zum anderen bei den Orthiten die Bestimmung des Achsenwinkels wegen der Undurchsichtigkeit nicht immer möglich ist.

II. Hauptteil.

Die Untersuchung selbst zerfällt, wie im vorigen Abschnitt näher begründet, in zwei Teile. Der erste allgemeine Teil befaßt sich mit einer Ergänzung der Bestimmungen in der Epidotgruppe; er soll dazu dienen, die Abhängigkeiten der Lichtbrechung, der Doppelbrechung und der Dichte vom Chemismus noch eindeutiger zu erfassen. Im zweiten Teil ist dann speziell auf die Klärung der Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und physikalisch-optischen Eigenschaften bei den Orthiten und der sich daraus ergebenden Isomorphieverhältnisse, insbesondere der seltenen Erden, eingegangen.

A. Betrachtung der Epidote.

Von der Epidotgruppe sind nur wenig eisenarme Glieder bekannt, wenn man von den Zoisiten absieht. Die meisten Epidote enthalten nach der Literatur 10—15% Fe_2O_3 . Ich habe mich bemüht, auch

eisenarme Glieder, die als Klinozoisite bezeichnet werden, zu bekommen. Der eisenärmste, der mir zur Verfügung stand, war der Epidot von Rothenkopf im Zillerthal, während alle übrigen einen höheren Eisengehalt aufwiesen. Es wurden folgende Epidote für die Untersuchung ausgewählt:

1. Epidot von Rothenkopf, Zillerthal.
2. Epidot vom Alathal.
3. Epidot von Zermatt.
4. Epidot-Granatfels von Pittkäranta, Finnland.
5. Epidot von Nordmarken, Schweden.
6. Epidot von Bourg d'Oisans, Dauphinée.

Das Ergebnis der Untersuchungen führte zur Aufstellung folgender Tabelle, wobei der Anstieg im Eisengehalt berücksichtigt ist:

Tabelle 1.

Nr.	1	2	3	4	5	6
Vor- kom- men	Ziller- thal %	Alathal %	Zermatt %	Finnland %	Schweden %	Bourg d'Oisans %
SiO ₂	37,80	37,70	37,14	36,12	37,00	36,74
TiO ₂	0,10	0,08	0,08	0,09	0,10	—
Al ₂ O ₃	27,63	24,36	24,13	22,76	22,77	21,62
Fe ₂ O ₃	7,62	11,07	12,55	13,75	14,12	15,07
FeO	0,19	0,29	0,29	0,63	0,30	0,34
MnO	0,04	—	0,04	0,34	0,02	0,01
CaO	24,56	24,10	24,15	23,60	23,10	24,14
MgO	0,29	0,52	—	0,72	0,68	0,32
K ₂ O	—	—	—	0,23	—	—
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—
H ₂ O	1,83	1,76	1,74	1,82	1,94	1,90
Summe	100,06	99,88	100,12	100,06	100,03	100,14
n_{α}	1,712	1,720	1,722	1,724	1,724	1,726
n_{γ}	1,723	1,738	1,743	1,746	1,749	1,755
$n_{\gamma'}$	1,735	1,753	1,760	1,765	1,768	1,772
$n_{\gamma}-n_{\alpha}$	0,023	0,033	0,038	0,041	0,044	0,046
Dichte	3,324	3,382	3,405	3,415	3,423	3,446

Diese von mir ausgeführten Analysen sind noch durch neuere, besonders Fe₂O₃-arme Literaturanalysen ergänzt worden, die in der Tab. 2 wiederum nach dem Gesamteisengehalt geordnet zusammengestellt sind. Wertet man die physikalischen Daten nach dem Eisengehalt, den schon Goldschlag als wesentlichsten Einfluß auf die physikalischen Größen erkannte, aus, so ergibt sich folgendes Kurvenbild

(Abb. 1): Die Kurven steigen sämtlich linear an. Der Anstieg erfolgt jedoch nicht gleichmäßig. Die β -Kurve und auch die γ -Kurve steigen erheblich steiler an als die α -Kurve. Hiernach nimmt einmal die Doppelbrechung mit dem Eisengehalt stark zu, wie es die Abb. 2 veranschaulicht, zum anderen ist der Wechsel im optischen Charakter

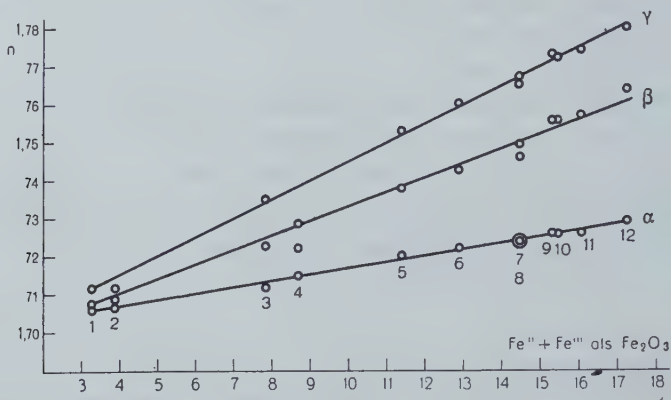


Abb. 1. Abhängigkeit der Lichtbrechung n_α , n_β und n_γ vom Eisengehalt bei den Epidoten.

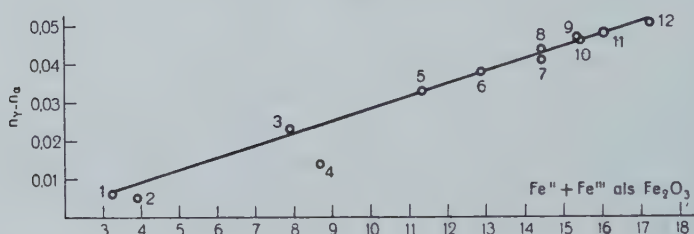


Abb. 2. Abhängigkeit der Doppelbrechung $\gamma - \alpha$ vom Eisengehalt bei den Epidoten.

hiervon eine Folge. Der Abbildung nach wird er dadurch verursacht, daß die β -Kurve bei zunehmendem Eisengehalt noch steiler ansteigt und sich damit mehr und mehr von α entfernt und sich der γ -Kurve nähert. Die Doppelbrechung $\gamma - \beta$, die am Anfang des Kurvenbildes größer als $\beta - \alpha$ ist, wird schließlich kleiner als $\beta - \alpha$. Der Umschlag des optischen Charakters, den schon Millosewitsch [22] beobachtete, findet bei einem Gehalt von etwa 8% Fe₂O₃ statt. In diesem Fall ist $\gamma - \beta$ gleich $\beta - \alpha$ und der Achsenwinkel 90°, was auch in der

Näherungsformel: $\operatorname{tg} V = \sqrt{\frac{\beta - \alpha}{\gamma - \beta}}$ zum Ausdruck kommt; denn es wird

der Ausdruck $\sqrt{\frac{\beta - \alpha}{\gamma - \beta}} = 1$, d. h. $V = 45^\circ$ oder $2V = 90^\circ$. Der Achsen-

winkel hängt somit von den Doppelbrechungen $\gamma-\beta$ und $\beta-\alpha$ oder dem Verlauf der Lichtbrechungskurven ab und kommt daher erst in zweiter Linie für die Klärung der optischen Verhältnisse in Frage. Im Gegensatz zu den Chloriten bei Dschang [6] ist der Wechsel im optischen Charakter also hier etwas anderer Natur. Bei den Chloriten mit kleinem Achsenwinkel kommt der Wechsel im optischen Charakter durch ein Überschneiden der Brechungsexponentenkurven unter einem Durchgang durch die Nullage zustande. Bei den Epidoten erfolgt der Umschlag vom optisch positiven in den optisch negativen Charakter bei einem Achsenwinkel von 90° ohne Überschneidung lediglich durch den steileren Verlauf der β -Kurve.

Tabelle 2.

Nr.	1	2	3	4	5	6
Vorkommen	Horky	Horky	Zillerthal	Lieserschluht	Alathal	Zermatt
Analytiker	Orlov[26]	Orlov[26]	Tempel	Heritsch[13]	Tempel	Tempel
Optik best. von	Orlov[26]	Orlov[26]	Tempel	Heritsch[13]	Tempel	Tempel
	%	%	%	%	%	%
SiO ₂	38,66	38,27	37,80	37,57	37,70	37,14
TiO ₂	Sp.	Sp.	0,10	0,18	0,08	0,08
Al ₂ O ₃	31,94	31,69	27,63	28,20	24,36	24,13
Fe ₂ O ₃	2,58	3,01	7,62	6,61	11,07	12,55
FeO	0,61	0,79	0,19	1,87	0,29	0,29
Fe ⁺⁺ + Fe ⁺⁺⁺ als						
Fe ₂ O ₃	3,25	3,88	7,83	8,68	11,39	12,88
MnO	0,06	0,07	0,04	0,12	—	0,04
CaO	24,39	24,19	24,56	23,56	24,10	24,15
MgO	0,10	0,14	0,29	—	0,52	—
K ₂ O	—	—	—	0,01	—	—
Na ₂ O	—	—	—	0,08	—	—
H ₂ O	1,82	1,74	1,83	1,93	1,76	1,74
Summe	100,19	99,90	100,06	100,13	99,88	100,12
n_α	1,706	1,707	1,712	1,715	1,720	1,722
n_β	1,708	1,709	1,723	1,722	1,738	1,743
n_γ	1,712	1,712	1,735	1,729	1,753	1,760
$n_\gamma - n_\alpha$	0,006	0,005	0,023	0,014	0,033	0,038
n_m	1,708	1,709	1,723	1,722	1,737	1,741

Analyse Nr. 1 enthält noch 0,03 % F.

Fortsetzung der Tabelle 2 S. 532

Fortsetzung der Tabelle 2.

Nr.	7	8	9	10	11	12
Vor- kom- men	Finnland	Schweden	Acceglio	Bourg d'Oisans	Sulzbach	Zöptau
Ana- lytiker	Tempel	Tempel	Rinal- dino[28]	Tempel	Lud- wig[20]	Schlem- mer 30]
Optik best. von	Tempel	Tempel	Rinal- dino[28]	Tempel	Gold- schlag[12]	Gold- schlag[12]
	%	%	%	%	%	%
SiO ₂	36,12	37,00	37,47	36,74	37,83	38,51
TiO ₂	0,09	0,10	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	22,76	22,77	21,80	21,62	22,63	18,88
Fe ₂ O ₃	13,75	14,12	15,35	15,07	15,02	17,25
FeO	0,63	0,30	—	0,34	0,93	—
Fe ⁺⁺ + Fe ⁺⁺⁺ als						
Fe ₂ O ₃	14,45	14,45	15,35	15,45	16,05	17,25
MnO	0,34	0,02	—	0,01	Sp.	—
CaO	23,60	23,10	23,87	24,14	23,27	23,23
MgO	0,72	0,68	—	0,32	Sp.	Sp.
K ₂ O	0,23	—	—	—	—	—
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—
H ₂ O	1,82	1,94	1,21	1,90	2,05	2,98
Summe	100,06	100,03	99,70	100,14	100,73	100,85
n _α	1,724	1,724	1,7260	1,726	1,7262	1,7291
n _β	1,746	1,749	1,7555	1,755	1,7569	1,7634
n _γ	1,765	1,768	1,7729	1,772	1,7737	1,7796
n _γ - n _α	0,041	0,044	0,0469	0,046	0,0475	0,0505
n _m	1,745	1,747	1,7514	1,751	1,7522	1,7577

Um nun eine Vergleichskurve für die Orthite, die nur eine ganz geringe Doppelbrechung zeigen, gewinnen zu können, wurde in der Abb. 3 die Abhängigkeit der mittleren Lichtbrechung eingetragen, wo $n_m = \frac{n_\alpha + n_\beta + n_\gamma}{3}$ bedeutet. Aus dem linearen Verlauf der Kurve ist ersichtlich, daß die Zunahme der mittleren Lichtbrechung für 1% Fe₂O₃ 0,0035 beträgt, eine Zahl, die sich auch in anderen Mineralgruppen, z. B. nach den Untersuchungen von Kunitz [15] bei den Glimmern ergeben hat. Diesen Kurven, die die Lichtbrechung in Abhängigkeit vom Eisengehalt darstellen, ist noch eine Dichtekurve (Abb. 4) beigelegt, die sich aus der Tabelle 3 ergibt. Auch hier steigt für die angeführten Analysen mit zunehmendem Eisengehalt die Kurve linear an.

Tabelle 3.

Nr.	Vorkommen	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ^{II} + Fe ^{III} als Fe ₂ O ₃	Dichte	Literatur
		%	%	%		
1	Horky	2,58	0,61	3,25	3,25	Orlov [26]
2	Zillerthal	7,6	0,19	7,83	3,324	Tempel
3	Ramberg	6,4	1,66	8,26	3,308	Lüdecke [19]
4	Lieser- schlucht	6,61	1,87	8,68	3,28	Heritsch [13]
5	Alathal	11,07	0,29	11,39	3,382	Tempel
6	Zermatt	12,55	0,29	12,88	3,405	Tempel
7	Finnland	13,75	0,63	14,45	3,415	Tempel
8	Schweden	14,12	0,30	14,45	3,423	Tempel
9	Valle de Dragone	12,91	1,69	14,79	3,41	Gallitelli [11]
10	Acceglio	15,35	—	15,35	3,452	Rinaldino [28]
11	Bourg d'Oisans	15,07	0,35	15,45	3,446	Tempel
12	Avigliana	16,22	0,32	16,58	3,462	Boeris [3]

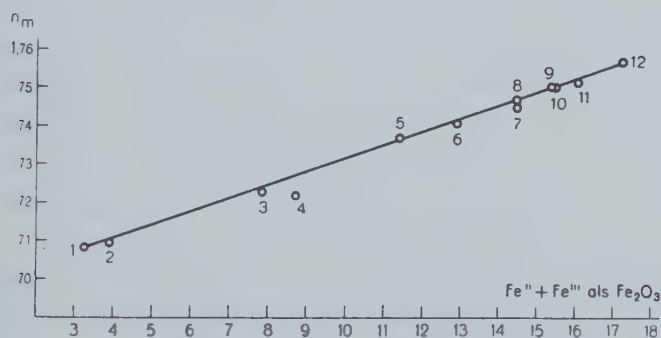


Abb. 3. Abhängigkeit der mittleren Lichtbrechung vom Eisengehalt bei den Epidoten.

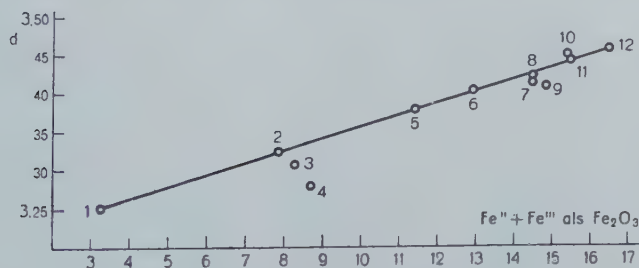


Abb. 4. Abhängigkeit der Dichte vom Eisengehalt bei den Epidoten.

Wenn, den graphischen Darstellungen nach, bei den Abhängigkeiten der Lichtbrechung und der Dichte vom Gesamteisengehalt für einige Vorkommen (z. B. Nr. 4) die Werte nicht genauestens der Kurve genügen, sondern einige unter die Projektionspunkte fallen, so ist der Grund wohl allein in dem FeO-Gehalt zu suchen, der hier um rund 1% höher ist als bei den übrigen aufgenommenen Analysen. Da aber der FeO-Gehalt bei den Epidoten sehr gering ist, war es nicht möglich, den Einfluß des Ferroeisens graphisch zu erfassen.

Durch diese Kurven ist erwiesen, daß der Epidot von Rothenkopf im Zillerthal¹⁾, der bei Goldschlag recht erhebliche Abweichungen zeigte, und von dem ich für meine Untersuchungen eine bestimmte Dichtefraktion ausgewählt habe, sehr wohl in die Kurven hineinfällt. Es bestehen also lineare Zusammenhänge zwischen dem Chemismus und den physikalischen Konstanten. Da Fe⁺⁺ in nur ganz geringem Maße vorhanden ist, führen diese Abhängigkeiten auf die isomorphe Ersetzung Aluminium—Eisen⁺⁺⁺; denn bei steigendem Fe₂O₃-Gehalt nimmt der Wert für Al₂O₃ stetig ab. Rechnet man nun unter Zugrundelegung der Isomorphie Al₂O₃—Fe₂O₃ die von mir ausgeführten Analysen auf, so kommt man, wie es die Aufrechnung in der Tab. 4 zeigt, zu den Verhältniszahlen Si:(Al, Fe):(Ca, Mn, . . .):H wie 6:6:4:2. Es sind dies die gleichen Verhältnisse, wie sie in der Formel von Bujor [4], die durch Strukturuntersuchungen begründet ist, zum Ausdruck kommen. Sieht man von ganz geringen Abweichungen ab, so genügen die neu ausgeführten Epidotanalysen der Strukturformel:



Tabelle 4.

Nr.	1		2		3	
Vorkommen	Rothenkopf		Alathal		Zermatt	
	Atom-prop.	Verhältnis-zahl	Atom-prop.	Verhältnis-zahl	Atom-prop.	Verhältnis-zahl
SiO ₂	630	~ 6	625	~ 6	619	~ 6
TiO ₂	1		1		1	
Al ₂ O ₃	542	~ 6	477	~ 6	473	~ 6
Fe ₂ O ₃	95		138		157	
FeO	3		4		4	
MgO	7		13		—	
CaO	439	~ 4	430	~ 4	431	~ 4
MnO	—		—		—	
K ₂ O	—		—		—	
Na ₂ O	—		—		—	
H ₂ O	202 202		196 196		193 193	

¹⁾ Weinschenk [34] hat dieses Vorkommen näher beschrieben.

Fortsetzung der Tabelle 4.

Nr.	4		5		6	
Vorkommen	Finnland		Schweden		Bourg d'Oisans	
	Atom-prop.	Verhältnis-zahl	Atom-prop.	Verhältnis-zahl	Atom-prop.	Verhältnis-zahl
SiO ₂	602	603 ~ 6	617	618 ~ 6	612	612 ~ 6
TiO ₂	1		1		—	
Al ₂ O ₃	446	645 ~ 6	446	643 ~ 6	424	625 ~ 6
Fe ₂ O ₃	172		176		188	
FeO	9		4		5	
MgO	18		17		8	
CaO	421	431 ~ 4	412	412 ~ 4	431	431 ~ 4
MnO	5		—		—	
K ₂ O	5		—		—	
Na ₂ O	—		—		—	
H ₂ O	202 202	~ 2	215 215	~ 2	211 211	~ 2

B. Betrachtung der Orthite.

Nachdem nun die optischen Verhältnisse in den einfach zusammengesetzten Epidoten geklärt und auf lineare Beziehungen zwischen dem Chemismus zurückgeführt werden konnten, war die wichtigste Grund-

Tabelle 5.

Nr.	1	2	3	4
Vorkommen	Hitteroe	Riddarhyttan	Schwarze Crux	Plauenscher Grund
	%	%	%	%
SiO ₂	32,70	31,46	31,86	31,09
TiO ₂	0,38	—	—	0,63
Al ₂ O ₃	18,42	17,56	11,41	16,47
Fe ₂ O ₃	5,47	3,67	9,87	4,50
FeO	8,35	10,40	8,78	9,30
MnO	—	0,95	0,23	0,92
(Ce...) ₂ O ₃ . . .	18,64	21,56	18,88	19,14
(Y...) ₂ O ₃ . . .	1,21	3,39	3,21	3,46
Summe der selt. Erden .	19,85	24,65	22,09	22,60
CaO	10,56	6,14	11,28	10,10
MgO	1,40	1,32	1,58	1,74
K ₂ O	0,67	0,48	0,36	0,38
Na ₂ O	0,43	—	—	0,23
H ₂ O	1,63	2,92	2,96	2,21
Summe	99,86	99,55	100,42	100,17
n	1,740	1,746	1,745	1,725
Dichte	3,740	3,728	3,723	3,638

lage für die mineralchemische Untersuchung der komplex zusammengesetzten Orthite geschaffen.

Für die Untersuchung, die sich unmittelbar an die der Epidote anschloß, wurden folgende Orthite ausgewählt und aus den Gesteinen isoliert:

1. Orthit von Hitteroe.
2. Orthit von Riddarhyttan.
3. Orthit von der Schwarzen Crux bei Schmiedefeld, Thür.
4. Orthit aus dem Syenit vom Plauenschen Grund.

Die chemische Analyse, die infolge der seltenen Erden und der Ferrobestimmung weit schwieriger war als jene bei den Epidoten, führte mit den Ergänzungen der physikalischen Werte zur Aufstellung der Tabelle 5.

Mit diesen wenigen Analysen, die hier angeführt sind, mußte ich mich begnügen, da die Orthitfraktionen von den Vorkommen vom Glasbachkopf und vom Triebischthal zu gering und teilweise noch un-

Tabelle 6.

Nr.	1	2	3	4
Vorkommen	Ytterby	Hagata	Stockholm	Grönland
Analytiker	Engström[7]	Minami[23]	Engström[7]	Cleve[7]
Optik best. von	Zenzén[39]	Minami[23]	Zenzén[39]	Zenzén[39]
	%	%	%	%
SiO ₂	32,07	30,40	30,05	32,97
TiO ₂	—	0,47	—	—
Al ₂ O ₃	16,52	15,45	17,19	16,10
Fe ₂ O ₃	2,53	3,58	3,67	4,65
FeO	11,89	11,47	8,67	9,52
MnO	2,34	2,63	0,94	0,90
(Ce...) ₂ O ₃	18,63	20,05	22,71	20,31
(Y...) ₂ O ₃	4,74	2,92	0,78	—
Summe der selt. Erden .	23,37	22,97	23,49	20,31
CaO	6,75	8,82	9,57	12,40
MgO	0,45	0,06	0,10	0,16
K ₂ O	0,29	0,06	0,27	0,17
Na ₂ O	—	0,06	—	—
H ₂ O	3,23	2,05	5,53	1,96
ThO ₂	Sp.	1,77	1,06	0,33
Summe	99,44	100,78	100,54	99,47
n	1,636	1,755	1,659	1,720
Dichte	2,96—3,08	3,8	3,24	3,645

Analyse Nr. 2 enthält noch 0,66 % SnO₂, 0,33 % CO₂.

rein waren. In um so größerem Maße wurden Literaturanalysen herangezogen, die nach einer eingehenden Prüfung als zuverlässig erkannt wurden. Diese sind in der Tab. 6 zusammengestellt. Setzt man, wie es bei den Epidoten geschah, die optischen Werte in Abhängigkeit vom Fe_2O_3 -Gehalt und trägt sie in ein Diagramm ein, so ergibt

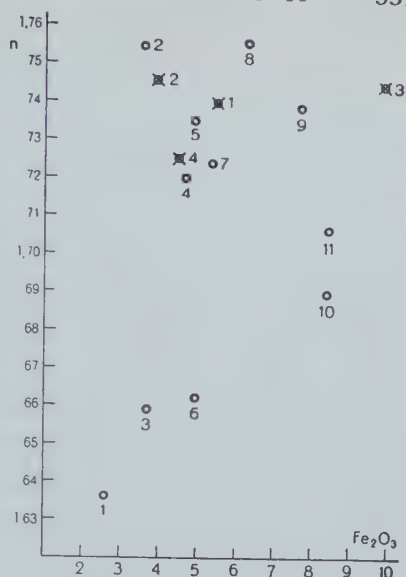


Abb. 5.

⊗ gehören zur Tabelle 5.

○ gehören zur Tabelle 6.

Fortsetzung der Tabelle 6.

Nr.	5	6	7	8
Vorkommen	Canada	Blackstadbro	Radautal	Ural
Analytiker	Walker u. Parsons[33]	Engström[7]	Fromme[9]	Engström[7]
Optik best. von	Walker u. Parsons[33]	Zenzén[39]	Tempel	Zenzén[39]
	%	%	%	%
SiO_2	31,88	32,08	31,90	30,81
TiO_2	—	—	—	—
Al_2O_3	16,16	17,65	14,18	16,25
Fe_2O_3	4,91	4,94	5,35	6,29
FeO	9,56	7,21	11,67	8,14
MnO	0,74	—	Sp.	2,25
$(\text{Ce...})_2\text{O}_3$. . .	19,58	19,64	21,96	19,91
$(\text{Y...})_2\text{O}_3$. . .	1,64	1,49	0,21	1,24
Summe der selt. Erden .	21,22	21,13	22,17	21,15
CaO	12,94	10,90	8,88	10,43
MgO	1,03	0,11	0,31	0,13
K_2O	—	0,79	1,19	0,53
Na_2O	—	—	1,36	—
H_2O	1,33	6,44	2,87	2,79
ThO_2	0,44	—	—	—
Summe	100,21	101,25	100,30	98,77
n	1,735	1,662	1,724	1,756
Dichte	3,658	3,346	3,706	3,87

Analyse Nr. 7 enthält noch 0,42 % BeO .

Fortsetzung der Tabelle 6 S. 538

Fortsetzung der Tabelle 6.

Nr.	9	10	11
Vorkommen	Wyoming	Hitteroe	Hitteroe
Analytiker	Wells [35]	Cleve [7]	Engström [7]
Optik best. von	Larsen [18]	Zenzén [39]	Zenzén [39]
	%	%	%
SiO ₂	33,64	32,08	31,63
TiO ₂	0,24	—	—
Al ₂ O ₃	12,16	13,91	13,21
Fe ₂ O ₃	7,67	8,37	8,39
FeO	8,46	7,85	7,86
MnO	0,25	1,21	1,66
(Ce...) ₂ O ₃	21,97	19,77	19,73
(Y...) ₂ O ₃	—	1,11	1,39
Summe der seltenen Erden	21,97	20,88	21,12
CaO	9,75	10,47	10,48
MgO	1,83	0,49	0,08
K ₂ O	—	0,54	0,28
Na ₂ O	—	—	—
H ₂ O	2,84	2,74	3,49
ThO ₂	1,28	0,95	0,87
Summe	100,22	99,42	99,07
n	1,739	1,690	1,707
Dichte	?	3,507	3,507

Analyse Nr. 9 enthält noch 0,02 % U₃O₈, 0,11 % PbO.

sich folgendes Bild (Abb. 5). Wie es auch schon aus der Tabelle hervorgeht, kann eine Gesetzmäßigkeit hierbei nicht erkannt werden. Selbst Glieder mit verhältnismäßig hohem Eisengehalt zeigen z. T. eine niedrigere Lichtbrechung als solche mit weit geringerem Eisengehalt. Es war daher anzunehmen, daß in den Orthiten sich mehrere Einflüsse überlagern, wenn überhaupt eine Gesetzmäßigkeit festgestellt werden konnte. Von den vielen Komponenten, die an der Zusammensetzung des Orthitmoleküls beteiligt sind, wurden folgende herausgefunden, die auf die physikalischen Größen von erheblichem Einfluß sind:

1. Zwei- und dreiwertiges Eisen,
2. Wasser,
3. Die Summe der seltenen Erden.

1. Abhängigkeit der Lichtbrechung und der Dichte vom Eisengehalt.

Als Grundlage für die Feststellung dieser Abhängigkeit dienen die bei den Epidoten gewonnenen Abhängigkeitskurven der mittleren Lichtbrechung und der Dichte. Sie mußten bei den Orthiten, die ja als Glieder der Epidotgruppe anzusehen sind, in irgendeiner Form wiederkehren. Ich habe nun aus dem großen Analysenmaterial, das in den Tab. 5 und 6 angeführt ist, solche Analysen herausgegriffen und mit den Epidoten verglichen, die bezüglich des Wassers und der seltenen Erden einen konstanten Wert beibehalten, aber im Fe_2O_3 -Gehalt variieren. Es kamen hierfür nur die Analysen in Frage, die in Tab. 7 nach dem Eisengehalt geordnet zusammengestellt sind. Aus dieser Tabelle erkennt man, daß mit steigendem Fe_2O_3 -Gehalt der

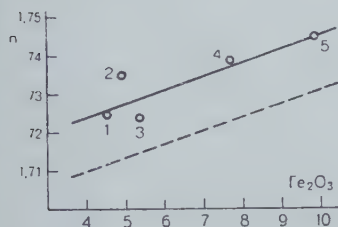


Abb. 6. Abhängigkeit der mittleren Lichtbrechung vom Fe_2O_3 -Gehalt bei den Orthiten.

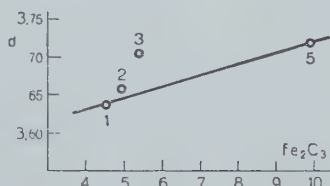


Abb. 7. Abhängigkeit der Dichte vom Fe_2O_3 -Gehalt bei den Orthiten.

Wert für Al_2O_3 kleiner wird. Es findet sich also auch hier wiederum die Isomorphie Fe_2O_3 — Al_2O_3 vor. Bei der kurvenmäßigen Auswertung, die die Abb. 6 u. 7 bringt, ist ersichtlich, daß im großen und ganzen ein linearer Anstieg der Lichtbrechung bei steigendem Eisengehalt feststeht. Ich habe nun nicht die Projektionspunkte einfach miteinander verbunden; vielmehr ist zunächst eine „gestrichelt“ gezeichnete Gerade, die den Anstieg der Lichtbrechung vom Fe_2O_3 -Gehalt zeigt, wie er bei den Epidoten gefunden wurde, eingetragen. Parallel zu dieser Linie wurde in dem Abstand, der der höheren Lichtbrechung der Orthite Rechnung trägt, eine Gerade gelegt. Wenn hierbei der größte Teil der Projektionspunkte der Orthite auf diese Gerade fällt, so ist dies wohl schon der beste Beweis dafür, daß die gleiche Abhängigkeit der optischen Eigenschaften der Epidote bei den Orthiten wiederkehrt. Für die wenigen herausfallenden Punkte läßt sich aber auch noch der Grund angeben; sie besitzen nämlich einen höheren Ferrogehalt als jene, die der Kurve genügen. Auch hier besteht Übereinstimmung mit der Epidotgruppe. Es liegen also dieselben Verhältnisse vor, die

Tabelle 7.

Nr.	1	2	3	4	5
Vorkommen	Plauen	Canada	Radautal	Wyoming	Schwarze Crux
Analytiker	Tempel	Walker u. Parsons [33]	Fromme[9]	Wells[35]	Tempel
Optik best. von	Tempel	Walker u. Parsons [33]	Tempel	Larsen[18]	Tempel
	%	%	%	%	%
SiO ₂	31,09	31,88	31,90	33,64	31,86
TiO ₂	0,63	—	—	0,24	—
Al ₂ O ₃	16,47	16,16	14,18	12,16	11,41
Fe ₂ O ₃	4,50	4,91	5,35	7,67	9,87
FeO	9,30	9,56	11,67	8,46	8,78
MnO	0,92	0,74	Sp.	0,25	0,23
(Ce...)O ₃	19,14	19,58	21,96	21,97	18,88
(Y...)O ₃	3,46	1,64	0,21	—	3,21
Summe d. selt. Erd.	22,60	21,22	22,17	21,97	22,09
CaO	10,10	12,94	8,88	9,75	11,28
MgO	1,74	1,03	0,31	1,83	1,58
K ₂ O	0,38	—	1,19	—	0,36
Na ₂ O	0,23	—	1,36	—	—
H ₂ O	2,21	1,33	2,87	2,84	2,96
ThO ₂	—	0,44	—	1,28	—
Summe	100,17	100,21	100,30	100,22	100,42
n	1,725	1,735	1,724	1,739	1,745
Dichte	3,638	3,658	3,706	?	3,723

Analyse Nr. 3 enthält noch 0,42% BeO.

Analyse Nr. 4 enthält noch 0,02% U₃O₈, 0,11% PbO.

durch die Wirkung des Einflusses der verschiedenen Oxydationsstufen des Eisens auf die Lichtbrechung zu erklären sind, wie nach Kunitz bei den Glimmern [14] und Hornblenden [15] festgestellt und durch Glühversuche bestätigt wurde. Ich habe infolgedessen auch versucht, den Einfluß des Austausches zwischen Fe₂O₃ und FeO auf die Lichtbrechung bei den Orthiten festzustellen. So wurden in die Tab. 8 jene Orthitanalysen eingetragen, in denen alle Komponenten außer Fe₂O₃ und FeO konstante Werte beibehalten. Mit steigendem FeO nehmen die Fe₂O₃-Werte ab, während die Lichtbrechung ebenfalls abnimmt.

Tabelle 8.

Nr.	1	2	3
Vorkommen	Ytterby	Plauen	Ural
Analytiker	Engström [7]	Tempel	Engström [7]
Optik best. von	Zenzén [39]	Tempel	Zenzén [39]
	%	%	%
SiO ₂	32,07	31,09	30,81
TiO ₂	—	0,63	—
Al ₂ O ₃	16,52	16,47	16,25
Fe ₂ O ₃	2,53	4,50	6,29
FeO	11,89	9,30	8,14
MnO	2,34	0,92	2,25
(Ce...) ₂ O ₃	18,63	19,14	19,91
(Y...) ₂ O ₃	4,74	3,46	1,24
Summe d. selt. Erd.	23,37	22,60	21,15
CaO	6,75	10,10	10,43
MgO	0,45	1,74	0,13
K ₂ O	0,29	0,38	0,53
Na ₂ O	—	0,23	—
H ₂ O	3,23	2,21	2,79
ThO ₃	Sp.	—	—
Summe	99,44	100,17	98,77
n	1,636	1,725	1,756
Dichte	2,96—3,08	3,638	3,87

2. Abhängigkeit der Lichtbrechung und der Dichte vom Wassergehalt.

Bei den Zirkonen wurde durch Kunitz [16] festgestellt, daß das Wasser mit einem entscheidenden Einfluß auf die Lichtbrechung und die Dichte ausübt. Da die Orthite ebenfalls einen schwankenden Wassergehalt aufweisen, so lag es nahe, daß sich hier ein gleicher Einfluß des Wassers auf die Lichtbrechung und die Dichte geltend macht. Ferner ließ die von Zenzén [39] veröffentlichte Abhängigkeitskurve der Lichtbrechung von der Dichte eine Abhängigkeit der Lichtbrechung und der Dichte vom H₂O-Gehalt vermuten.

Ich habe aus der Literatur einige Orthitanalysen mit hohem Wassergehalt hinzugezogen und in der Tab. 9 zusammengestellt, die noch durch zwei von mir ausgeführte Analysen ergänzt wurden. Wenn der Einfluß des Eisens nach den Erkenntnissen des vorangegangenen Abschnittes ausgeschaltet wird, so gelangt man bei der graphischen Auswertung dieser Analysen zu den Abb. 8 und 9, die die Abhängigkeit der Lichtbrechung und der Dichte vom Wassergehalt veranschaulichen.

Tabelle 9.

Nr.	1	2	3	4
Vorkommen	Hitteroe	Grönland	Plauen	Hitteroe
Analytiker	Tempel	Cleve [7]	Tempel	Cleve [7]
Optik best. von	Tempel	Zenzén [39]	Tempel	Zenzén [39]
	%	%	%	%
SiO ₂	32,70	32,97	31,09	32,08
TiO ₂	0,38	—	0,63	—
Al ₂ O ₃	18,42	16,10	16,47	13,91
Fe ₂ O ₃	5,47	4,65	4,50	8,37
FeO	8,35	9,52	9,30	7,85
MnO	—	0,90	0,92	1,21
(Ce..) ₂ O ₃	18,64	20,31	19,14	19,77
(Y...) ₂ O ₃	1,21	—	3,46	1,11
Summe d. selt. Erd.	19,85	20,31	22,60	20,88
CaO	10,56	12,40	10,10	10,47
MgO	1,40	0,16	1,74	0,49
K ₂ O	0,67	0,17	0,38	0,54
Na ₂ O	0,43	—	0,23	—
H ₂ O	1,63	1,96	2,21	2,74
ThO ₂	—	0,33	—	0,95
Summe	99,86	99,47	100,17	99,42
n	1,740	1,720	1,725	1,690
Dichte	3,740	3,645	3,638	3,507

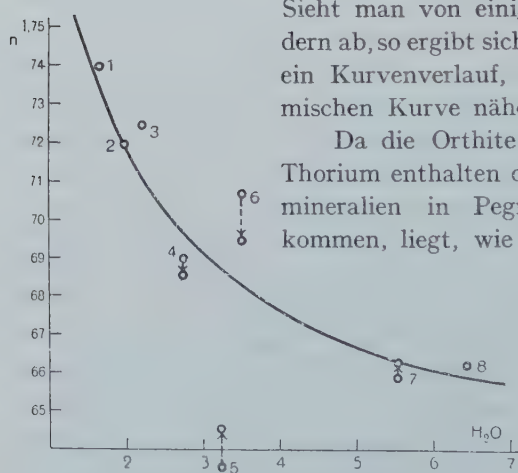


Abb. 8. Abhängigkeit der mittleren Lichtbrechung vom Wassergehalt bei den Orthiten.

Sieht man von einigen herausfallenden Gliedern ab, so ergibt sich wie bei den Zirkonen [16] ein Kurvenverlauf, der sich einer logarithmischen Kurve nähert.

Da die Orthite mit den seltenen Erden Thorium enthalten oder mit Thor- und Uranmineralien in Pegmatiten zusammen vorkommen, liegt, wie bei den Zirkonen von

Kunitz angenommen wird, der Gedanke nahe, daß die mit dem H₂O-Gehalt in Zusammenhang stehende Erniedrigung der Lichtbrechung und der Dichte eine Folge eines inneren radioaktiven Zerfalls

Fortsetzung der Tabelle 9.

Nr.	5	6	7	8
Vorkommen	Ytterby	Hitteroe	Stockholm	Blackstadbro
Analytiker	Engström [7]	Engström [7]	Engström [7]	Engström [7]
Optik best. von	Zenzén [39]	Zenzén [39]	Zenzén [39]	Zenzén [39]
	%	%	%	%
SiO ₂	32,07	31,63	30,05	32,08
TiO ₂	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	16,52	13,21	17,19	17,65
Fe ₂ O ₃	2,53	8,39	3,67	4,94
FeO	11,89	7,86	8,67	7,21
MnO	2,34	1,66	0,94	—
(Ce...) ₂ O ₃	18,63	19,73	22,71	19,64
(Y...) ₂ O ₃	4,74	1,39	0,78	1,49
Summe d. selt. Erd.	23,37	21,12	23,49	21,13
CaO	6,75	10,48	9,57	10,90
MgO	0,45	0,08	0,10	0,11
K ₂ O	0,29	0,28	0,27	0,79
Na ₂ O	—	—	—	—
H ₂ O	3,23	3,49	5,53	6,44
ThO ₂	Sp.	0,87	1,06	—
Summe	99,44	99,07	100,54	101,25
n	1,636	1,707	1,659	1,662
Dichte	2,96—3,08	3,507	3,24	3,346

ist, der eine Gitterweitung tritt des Wassers begünstigt. daß Orthite häufig in frischen mit stark zersetzten Zirkonen Stäckelberg und Chudoba schliff- und röntgenographischen festgestellt wurde, bei den Zirkonen dabei nochteren Zerfall z. T. zu amorphen und Hydroxyden, wobei unter Abschwächung der Doppelbrechung schließlich der isotrope von Mügge [25] als metamikt bezeichnete Zustand erreicht wird.

Diese amorphen oxydischen Spaltprodukte des

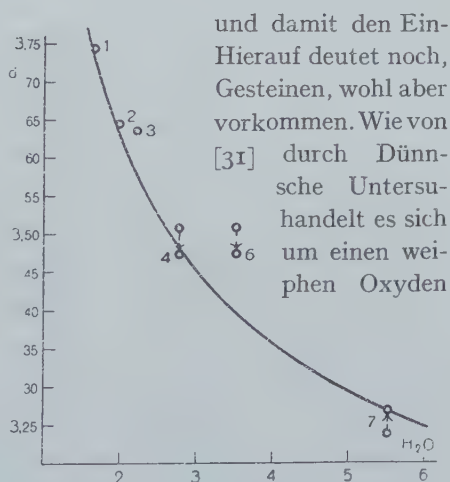


Abb. 9. Abhängigkeit der Dichte vom Wassergehalt bei den Orthiten.

Orthit und Zirkonmoleküls müssen den Analysen nach zum größten Teil als wasserhaltig angesehen werden.

Nach Zambonini [38] ist ein Teil des Wassers im Orthit so locker gebunden, so daß es von ihm als gelöstes betrachtet wird. Wenn nun in den beiden Abbildungen einige Projektionspunkte mit geringerem Wassergehalt eine niedrigere Lichtbrechung aufweisen und damit von der logarithmischen Kurve abweichen, so dürfte der Grund vielleicht darin zu suchen sein, daß einige von den zerfallenden Oxyden und Hydroxyden das Wasser verschieden stark absorbieren und absorptiv festhalten. Diejenigen Glieder, die unterhalb der Kurve liegen, sind im allgemeinen Ausnahmen (Nr. 5). Die meisten liegen oberhalb. Der Grund hierfür ist im Gehalt an seltenen Erden zu suchen, der im folgenden näher behandelt werden soll.

Tabelle 10.

Nr.	1	2	3	4
Vorkommen	Hitteroe	Grönland	Canada	Wyoming
Analytiker	Tempel	Cleve [7]	Walker u. Parsons [33]	Wells [35]
Optik best. von	Tempel	Zenzén [39]	Walker u. Parsons [33]	Larsen [18]
	%	%	%	%
SiO ₂ . . .	32,70	32,97	31,88	33,64
TiO ₂ . . .	0,38	—	—	0,24
Al ₂ O ₃ . . .	18,42	16,10	16,16	12,16
Fe ₂ O ₃ . . .	5,47	4,65	4,91	7,67
FeO . . .	8,35	9,52	9,56	8,46
MnO . . .	—	0,90	0,74	0,25
(Ce.) ₂ O ₃ .	18,64	20,31	19,58	21,97
(Y...)O ₃ .	1,21	—	1,64	—
Summe d. selt. Erd.	19,85	20,31	21,22	21,97
CaO . . .	10,56	12,40	12,94	9,75
MgO . . .	1,40	0,16	1,03	1,83
K ₂ O . . .	0,67	0,17	—	—
Na ₂ O . . .	0,43	—	—	—
H ₂ O . . .	1,63	1,96	1,33	2,84
ThO ₂ . . .	—	0,33	0,44	1,28
Summe . .	99,86	99,47	100,21	100,22
n	1,740	1,720	1,735	1,739
Dichte . .	3,740	3,645	3,658	?

Analyse Nr. 4 enthält noch 0,02 % U₃O₈, 0,11 % PbO.

3. Abhängigkeit der Lichtbrechung und der Dichte vom Gehalt an seltenen Erden.

Infolge des verschiedenen Wassergehaltes läßt sich der genaue Einfluß der seltenen Erden auf die Lichtbrechung und die Dichte schwer studieren. Infolgedessen wurden zur Feststellung des Verlaufs der Abhängigkeiten der seltenen Erden die Orthitanalysen ausgewählt, die den gleichen H_2O -Gehalt aufweisen und in Tab. 10 eingetragen sind. Wie man erkennt, schwankt in diesen Analysen außer den seltenen Erden und Calcium noch der Eisengehalt. Geringe Schwankungen im Wassergehalt mußten zwar in Kauf genommen werden, die sich auf die Lichtbrechung noch geltend machen. Der Einfluß des Eisengehaltes auf die Lichtbrechung und die Dichte läßt sich nach den vorangegangenen Feststellungen ausschalten. So wurde

Fortsetzung der Tabelle 10.

Nr.	5	6	7
Vorkommen	Radautal	Hagata	Riddarhyttan
Analytiker	Fromme [9]	Minami [23]	Tempel
Optik best. von	Tempel	Minami [23]	Tempel
	%	%	%
SiO_2	21,90	30,40	31,46
TiO_2	—	0,47	—
Al_2O_3	14,18	15,45	17,56
Fe_2O_3	5,35	3,58	3,67
FeO	11,67	11,47	10,40
MnO	Sp.	2,63	0,95
$(\text{Ce.})_2\text{O}_3$	21,96	20,05	21,56
$(\text{Y...})_2\text{O}_3$	0,21	2,92	3,39
Summe d. selt. Erd.	22,17	22,97	24,65
CaO	8,88	8,82	6,14
MgO	0,31	0,06	1,32
K_2O	1,19	0,06	0,48
Na_2O	1,36	0,06	—
H_2O	2,87	2,05	2,92
ThO_2	—	1,77	—
Summe	100,30	100,78	99,55
n	1,745	1,755	1,746
Dichte	3,706	3,8	3,728

Analyse Nr. 5 enthält noch 0,42 % BeO .

Analyse Nr. 6 enthält noch 0,66 % SnO_2 und 0,33 % CO_2 .

die Lichtbrechung und die Dichte auf einen Fe_2O_3 -Gehalt von 3,5% bezogen. Wenn man die Lichtbrechung und die Dichte in Beziehung zum Gehalt an seltenen Erden setzt, erhält man bei den graphischen Auswertungen zwei Kurven, die die Abb. 10 und 11 bringen. Auch hier schwanken die Projektionspunkte um eine Gerade und zeigen damit, daß der Einfluß der seltenen Erden auf die Lichtbrechung und die Dichte ein linearer ist. Nr. 6 liegt ziemlich hoch über der Geraden. Der Grund hierfür dürfte wahrscheinlich in dem starken Thoriumgehalt zu suchen sein. Nr. 4 müßte demnach auch oberhalb der Kurve liegen; doch mag der hohe Wassergehalt eine gewisse Kompensation bewirken. Der Anstieg der Geraden ist recht beträchtlich und zeigt damit, daß der Einfluß deutlich feststellbar ist. In den

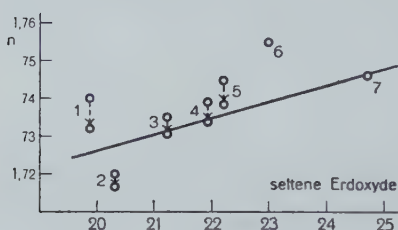


Abb. 10. Abhängigkeit der mittleren Lichtbrechung vom Gehalt an seltenen Erden bei den Orthiten.

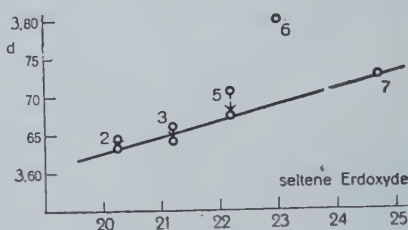


Abb. 11. Abhängigkeit der Dichte vom Gehalt an seltenen Erden bei den Orthiten.

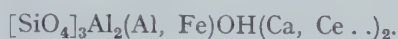
komplex zusammengesetzten Eudyaliten machte er sich weniger stark geltend. Bei den Titaniten lag er ebenfalls niedriger. Der Grund dafür dürfte in den Komponenten der seltenen Erden zu suchen sein. Während die Orthite im wesentlichen Cer und etwas Thorium mit den Atomgewichten 140,13 und 232,12 enthalten, besteht bei den Titaniten der Gehalt an seltenen Erden zum größten Teil aus Yttrium mit dem Atomgewicht 88,92, worauf sicher auch die niedrigere Atomrefraktion und ebenfalls die niedrigere Lichtbrechung zurückzuführen ist. In allen diesen Mineralien treten die seltenen Erden nicht an die Stelle von drei-, sondern an die Stelle von zweiwertigen Elementen. Dies wird bei den Orthitanalysen am deutlichsten daraus ersichtlich, daß mit Zunahme von CaO die seltenen Erden abnehmen. Wenn auch die Wertigkeit des Calciums und die der seltenen Erden verschieden ist, so ist doch die Isomorphie Ca — seltene Erden wegen der guten Übereinstimmung der Ionenradien gerechtfertigt.

Das Studium der physikalischen und optischen Verhältnisse in den Orthiten gibt schließlich noch die Möglichkeit einer genaueren Formulierung. Es hat sich zunächst ergeben, daß das Wasser in den

Orthiten starken Schwankungen unterliegt und nur ein geringer Teil absorptiv in das Gitter geht. Es ist daher am praktischsten, bei der Formulierung das Wasser zunächst unberücksichtigt zu lassen. Von den gefundenen isomorphen Vertretungen ist die wichtigste Aluminium-Eisen, in die das zweiwertige Eisen, das man sich am einfachsten aus Gleichgewichtszuständen wie bei den Glimmern und Hornblenden nach Kunitz [14, 15] deuten kann, einzubeziehen ist. Die seltenen Erden dagegen sind von den dreiwertigen Elementen abzuzweigen und dem Calcium an die Seite zu stellen. Nur unter dieser Auffassung ergeben sich geradlinige optische Beziehungen. Rechnet man unter Zugrundelegung dieser Isomorphien die von mir ausgeführten Analysen auf, so kommt man, wie es Tab. II zeigt, zu den Verhältniszahlen

$$\text{Si}:(\text{Al, Fe}..):(\text{Ca, Ce, Y}..):\text{H wie } 3:3:2:1,$$

wenn man nur das gebundene Wasser berücksichtigt, d. h. zu der Formulierung des Orthitmoleküls:



Das ist eine Formel, die auch Machatschki [21] aus strukturtheoretischen Erwägungen aufgestellt hat.

Tabelle II.

Nr.	1		2		3		4	
Vorkommen	Hitteroe		Riddarhyttan		Schwarze Crux		Plauenscher Grund	
	Atom-prop.	Verhältnis-zahl	Atom-prop.	Verhältnis-zahl	Atom-prop.	Verhältnis-zahl	Atom-prop.	Verhältnis-zahl
SiO ₂	545	} 549 ~ 3	524	} 524 ~ 3	531	} 531 ~ 3	518	} 518 ~ 3
TiO ₃	4		—		—		—	
Al ₂ O ₃	260	} 479 ~ 3	244	} 466 ~ 3	223	} 507 ~ 3	321	} 549 ~ 3
Fe ₂ O ₃	68		45		123		56	
FeO	116		144		122		129	
MgO	35		33		39		43	
CaO	189	} 339 ~ 2	110	} 290 ~ 2	201	} 351 ~ 2	180	} 351 ~ 2
MnO	—		13		3		13	
(Ce..)O ₃ . . .	114		131		116		117	
(Y..)O ₃ . . .	9		26		24		26	
Na ₂ O	13	} 181 ~ 1	—	} 324 ~ 1	—	} 327 ~ 1	7	} 245 ~ 1
K ₂ O	14		10		7		8	
H ₂ O	181		324		327		245	

III. Schlussteil.

Wie die Ergebnisse des letzten Abschnitts gezeigt haben, ist der Einfluß der seltenen Erden auf die physikalisch-optischen Eigenschaften innerhalb der Epidotgruppe stärker als in anderen Mineralgruppen. Wenn dieser Einfluß der seltenen Erden in der Epidotgruppe bisher nicht so klar erkannt war, so liegt der Grund wohl hauptsächlich darin, daß außer den seltenen Erden die isomorphen Vertretungen des Chroms, sowie des Eisens und des Mangans in den verschiedenen Oxydationsstufen und die Rolle des Wassers in dieser Gruppe noch wenig untersucht waren. Diese Lücken dürften sowohl durch die Untersuchungen der vorangegangenen Abschnitte als auch durch die neueren Arbeiten von Otto [27], der die Manganepidote untersucht hat, und von Eskola [8], der den Einfluß des Chroms im Tawmawit feststellte, ziemlich genau ausgefüllt sein. Die durch die Auswertung der optischen Verhältnisse festgelegten Isomorphien in der Epidotgruppe lassen sich auch mit dem Atomvolumen, der Wertigkeit und den Koordinationszahlen in Einklang bringen und entsprechen damit den Bedingungen, die sich aus den strukturtheoretischen Grundlagen ergeben.

Der Gehalt an seltenen Erden gestattet es noch weiterhin, einige Hinweise für die Bildungsbedingungen des Orthits und der geochemischen Verbreitung der seltenen Erden zu geben.

Bei der Frühkristallisation gehen in den magmatischen Gesteinen die seltenen Erden einmal in die Apatite, andererseits in die Titanite und zwar in die Apatite vorwiegend die Cer-Erden, in die Titanite mehr die Ytter-Erden. Sind Gesteine besonders reich an seltenen Erden [nach den Tabellen von Clarke und Washington [5] und nach Tröger [32] enthalten die Eruptivgesteine im Durchschnitt 0,020% seltene Erden] wie der Thüringer Granit am Glasbachkopf und bei Schmiedefeld sowie der Syenit vom Plauenschen Grund, dann kristallisiert in diesen Gesteinen auch der Orthit aus. Die Kristallisation des Orthits zeigt also, daß der isomorphe Ersatz des Calciums durch die seltenen Erden nicht ein vollständiger ist, sondern bald eine Grenze findet. Mit sinkender Temperatur bis ins pneumatolytisch-pegmatitische Stadium geht die isomorphe Beimischung weiter zurück, so daß Apatite fast frei von seltenen Erden werden. Dafür bildet sich neben Orthit der Monazit als Cerphosphat, der auch schon z. T. spärlich im Granit auftritt. Am Ende der pneumatolytisch-pegmatitischen Phase vermögen aber die seltenen Erden auch nicht mehr in die Mineralien der Epidotgruppe zu gehen. Dafür bilden sich jetzt reine Cersilikate wie der Cerit oder Cerkarbonate, wie der Bastnäsit und Parisit. An Stelle des Orthits tritt als hydro-

thermale Ausscheidung der cerfreie Epidot. Eine gleiche Entmischung scheint bei den Titaniten stattzufinden, nur in einem etwas späteren Gebiet. Im pegmatitischen Stadium enthält der Titanit noch beträchtliche Mengen Yttererden; dagegen sind die zu Beginn des hydrothermalen Gebiets gebildeten Sphenkristalle fast frei von seltenen Erden. Das Yttrium tritt hier in die Fluoride, wo es das Calcium ersetzt.

Der Orthit ist demnach ein Mineral, das bei höherer Temperatur kristallisiert als der Epidot. Der Bildung des Orthits bei höheren Temperaturen entspricht dabei ein mehr oder weniger hoher Ferrogehalt, während beim Epidot infolge des Rückganges der thermischen Dissoziationen der höheren Eisenoxyde der Ferrogehalt stark zurücktritt.

IV. Zusammenfassung.

In der Arbeit sind Epidote und Orthite mineralchemisch untersucht und zu den physikalisch-optischen Eigenschaften in Beziehung gesetzt. Die auf Grund von Strukturaufnahmen ermittelte Isomorphie $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ beim Epidot fand durch die linearen Abhängigkeiten zwischen dem Chemismus und den physikalischen Größen eine Bestätigung. Die noch vorhandenen Unstimmigkeiten konnten aufgeklärt und auf den beigemengten Ferrogehalt zurückgeführt werden. Der Wechsel im optischen Charakter ist bedingt durch ein steileres Ansteigen der β -Kurve im Vergleich zur α - und zur γ -Kurve. Die von Machatschki [21] u. a. in den Orthiten angenommenen Isomorphien konnten im wesentlichen durch die optischen Abhängigkeiten bestätigt werden. Eisen erhöht die Lichtbrechung und die Dichte linear, während Aluminium konstant abnimmt. Der Einfluß des Eisens ist derselbe, wie er sich bei den Epidoten bemerkbar macht. Die Stellung des Wassers innerhalb des Orthitmoleküls konnte dann einer eingehenden Betrachtung unterzogen werden. Es wird vermutet, daß es hier dieselbe Rolle spielt wie bei den Zirkonen, wo sich auf Grund von Zerfalls- und Zersetzungserscheinungen der Einfluß auf die Lichtbrechung und die Dichte als logarithmischer Verlauf geltend macht. Die Isomorphie Calcium — seltene Erden ließ sich, nachdem auf Grund der vorangegangenen Erkenntnisse der Einfluß des Eisens und des Wassers ausgeschaltet werden konnte, in Beziehung zur Lichtbrechung setzen, wobei die graphische Auswertung eine lineare Kurve lieferte. Zum Schluß wurde noch auf die genetischen Beziehungen des Orthits eingegangen, der in der Hauptsache als ein Produkt der Restkristallisation anzusehen ist.

Literaturverzeichnis.

1. Berg, 8-Oxychinolintrennungen. Z. anal. Chem. 71, 23 (1927). —
2. Biltz, Ausführung quant. Analysen, 1930. — 3. Boeris, Sull' epidoto della Comba di Compare Robert (Avigliana). Ref. N. Jb. Min. 1898 I, 443. —
4. Bujor, Über die Kristallstruktur des Epidots I. Z. Krist. 78, 381—411. —
5. Clarke u. Washington, U. S. Surv. Prof. Pap. 127 (1924). — 6. Dschang, Die Beziehungen zwischen chem. Zusammensetzung und den phys.-opt. Eigenschaften in der Chloritgruppe. Chem. d. Erde 6, 416—439 (1931). — 7. Engström u. Cleve, Chemische Untersuchung einiger seltene Erden enthaltender Mineralien. Ref. Z. Krist. 3, 191—201 (1879). — 8. Eskola, On the chrome minerals of outokumpu. Bull. Com. Geol. Finland 103, 26—44 (1933). —
9. Fromme, Chem.-mineral. Notizen aus dem Radautal. Min.-petr. Mitt. 28, 305—328 (1909). — 10. Derselbe, Die titrimetrische Eisenoxydulbestimmung. Min.-petr. Mitt. 28, 329—333 (1909). — 11. Gallitelli, Sui Diabasi della Dragone nell' Appennino Emiliano. Ref. Min.-petr. Mitt., Ref. T. 2, 139. —
12. Goldschlag, Über die optischen Eigenschaften der Epidote. Min.-petr. Mitt. 34, 23—60 (1917). — 13. Heritsch, Mineralien aus der Lieserschlucht bei Spittal a. d. Drau. Z. Krist. 86, 253—269 (1933). — 14. Kunitz, Die Beziehungen zwischen der chem. Zusammensetzung und den phys.-opt. Eigenschaften innerhalb der Glimmergruppe. N. Jb. Min. 1924, Abt. A, B-Bd. 50, 365—413. — 15. Derselbe, Die Isomorphieverhältnisse in der Hornblende-gruppe. N. Jb. Min. 1929, Abt. A, B-Bd. 60, 171—250. — 16. Derselbe, Die Rolle des Titans und Zirkoniums in den gesteinsbildenden Silikaten. N. Jb. Min. 1936, Abt. A, B-Bd. 70, 385—466. — 17. Larsen, The microscopic determination of nonopaque minerals. U. S. Geol. Surv. Bull. 679, 37 (1921). —
18. Derselbe, The microscopic determination of nonopaque minerals. U. S. Geol. Surv. Bull. 848, 12 (1934). — 19. Lüdecke, Über ein alpinen Mineralvorkommen im Harz am Ramberg. Abh. naturforsch. Ges. Halle 1894, 20. —
20. Ludwig, siehe unter Goldschlag. — 21. Machatschki, Die kristallochem. Beziehungen zwischen Epidot-Zoisit und Orthit-Allanit. Zbl. Min. 1930, 89—96 u. 154—158. — 22. Millosewich, Sopra gli epidoti poco feriferi (Clinzoisite-epidoto) di S. Barthelmy in Val d'Aosta. Ref. Neues Jb. Min. 1910 I, 177. — 23. Minami, Die Analyse des Allanits von Hagata-Mura. Ref. Chem. Zbl. 1929 II, 3117. — 24. Moore, Die chem. Analyse seltener technischer Metalle. Leipzig 1927. — 25. Mügge, Über isotrop gewordene Kristalle. Zbl. Min. 1922, 724—739. — 26. Orlov, Über eisenarme Glieder der Zoisit-Epidotgruppe. Ref. Neues Jb. Min. 1928, 39—41. — 27. Otto, Die Rolle des Mangans in den Mineralien. Min.-petr. Mitt. 47, 89—140 (1935). — 28. Rinaldino, Epidoto di Acceglio (Valle Maira). Ref. Neues Jb. Min. 1935, 535. — 29. Rosenbusch u. Wülfing, Mikroskopische Physiographie der petrograph. wichtigen Mineralien. Bd. I. Stuttgart 1924, S. 552. — 30. Schlemmer, T. M. M. 1872, 258. —
31. Stackelberg u. Chudoba, Dichte und Struktur des Zirkons II. Z. Krist. 97, 252—262. — 32. Tröger, Der Gehalt an seltenen Elementen bei Eruptivgesteinen. Chem. d. Erde 9, 286—319 (1934/35). — 33. Walker u. Parsons, Notes on Canadian Minerals Allanite, Axinite, Columbite and Sillimanite. Univ.

- Toronto Stud. Geol. 1923, Nr. 16, 29—37. — 34. Weinschenk, Über Epidot und Zoisit. Z. Krist. 26, 156—177. — 35. Wells, Allanite from Wyoming. Amer. Min. 19, 81—82 (1934). — 36. v. Wolff-Jäger, Die mechanische Phasenanalyse. Handb. d. biol. Arbeitsmeth., 1930, Abt. 10. — 37. Zambonini, Mischkristalle, welche die Verbindungen des Ca, Sr, Ba, Pb mit jenen der seltenen Erden bilden. Z. Krist. 58, 275. — 38. Derselbe, Contributo allo studio dei silicati idrati. Ref. Neues Jb. Min. 1910 I, 181. — 39. Zenzén, Determinations of the power of refraction of Allanites. Bull. Geol. Inst. Upsala 15, 61—76 (1916).
-

Über Ionen- und Atomfärbungen künstlich hergestellter und natürlicher Apatite.

Von Josef Hoffmann, Wien.

Mit 2 Abbildungen im Text.

Der vorliegende Bericht ist die Folge der Untersuchung über lichtchemische Umsetzungen der Phosphate¹⁾, die das Halogenphosphat des Apatits einbezog. Die Beurteilung der verschiedenen Färbung setzte die Kenntnis über Mn- und Fe-Färbungen voraus, worüber das verfügbare Schrifttum nicht immer die notwendige Auskunft gab. Da auch S.E.-Metallionen (Ce, Ne, Pr, Sa, Eu, Dy, Ho und Tu) zur Farbursache werden können, wurden anhangsweise Färbungen durch Ce, Pr und Ne angeführt.

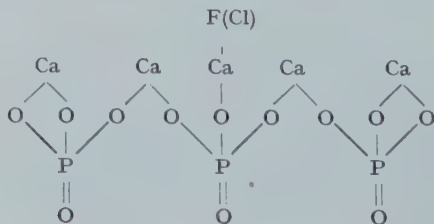
1. Die Färbung und Zusammensetzung des Apatits.

Im Wiener Naturhistorischen Museum sind weiße, graue, rötliche (rosa), braune, rote, gelbe, grüngelbe, hell- und dunkelblaue, gelbgrüne, blaugrüne, grünblaue, lila, purpurfarbige, violette und schwärzliche Apatite zur Schau gestellt; fallweise treten zwei oder mehrere Färbungen an einem Stück auf (grau, grün, braun u. a.).

Die Zusammensetzung der Grundmolekel entspricht $\text{Ca}_5(\text{Hal})(\text{PO}_4)_3$ ²⁾, wobei an Stelle des Hal-Atomes treten können die ein- bis zweiwertigen Ionen: OH, O, CO_3 , HCO_3 , SO_4 . Das Ca-Atom wird

¹⁾ Jos. Hoffmann, Lichtchemische Veränderungen bei Phosphatverbindungen und Phosphatschmelzen. Sitzsber. IIa, 146, 5/6. H. 421 ff. (1937).

²⁾ Nach C. Doelter, Handb. Min. ist die Bauart der Molekel des Apatits:



mitunter vertreten durch die II-Ionen: Mg, Fe und Mn, teilweise auch durch die Alkali (I)-Ionen. Innerhalb der Wirkungssphäre des Ca-Ions sind nicht selten eingebaut die Atome der S.E. und der III-Ionen des Fe und Al. Da vom Verfasser in Apatiten (Schlaggenwald) auch bei gewissenhafter Loslösung der Kristalle von der Drusenunterlage SiO_2 -Mengen von 0,005 bis 1,5%, in, durch FH abrauchbarer Form aufgefunden wurden, so ist mit der fallweisen Vertretung des PO_4 -Ions durch Kieselsäure zu rechnen. Da eben H. Haberlandt in einem Apatit spektroskopisch das Auftreten eines weiteren, bisher in Apatiten unbekannten Metalloids nachwies, das vom Verfasser ergänzend analytisch bestätigt werden konnte, ist die Apatitzusammensetzung noch vielfältiger, als bisher angenommen wurde. Durch den strikten Beweis von W. Eitel¹⁾ ist die Angliederung der Molekel CaCO_3 , SrCO_3 und BaCO_3 an das Phosphation²⁾ erwiesen.

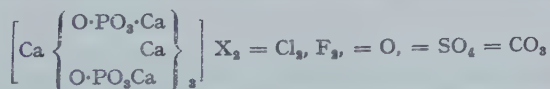
2. Versuche und Anordnung der Bestrahlung.

Apatitvorkommen wurden verschiedenen Sammlungen entliehen. Für Analysenzwecke waren zur Verfügung gestellt worden von den Professoren Egert und Völkl und Dr. Schiener. Für die Mineralherstellung stellte Prof. Ing. K. Mandl die notwendigen Heizquellen, sowie Salze S.E. zur Verfügung. Die Bestrahlung geschah im Institut für Radium-Forschung der Akademie der Wissenschaften in Wien, gemeinsam mit Prof. K. Przibram, wobei die β - und γ -Strahlen von 610 mg Radiumelement benutzt wurden.

3. Prüfung auf einen allfälligen Mangangehalt.

Die oxydierend und reduzierend behandelte NaPO_3 -Perle ergibt bestimmte Eisen- und Mangan-Ionenfärbungen; im ersten Fall gelb und grün, im zweiten Fall, je nach der Sättigung, violett, bei starker Sättigung braun; in der Reduktionsflamme farblos. Der oxydierend behandelten Perle liegt der farbige Komplex $[\text{Mn}(\text{PO}_4)_2]\text{Na}_3$ zugrunde, der bei Reduktion abgebaut wird. Die Färbungen geben nur einen brauchbaren Maßstab für die vorliegende Glaszusammensetzung ab, da sie sich mit wechselnder Glaszusammensetzung ändern.

¹⁾ W. Eitel schreibt die Apatitmolekel unter Zugrundelegung der Werner'schen Koordinationstheorie als Komplexsalz vom Bau der Hexosalze:



²⁾ Wilhelm Eitel, Über Karbonatphosphate der Apatitgruppe. Schriften der Königsberger Gelehrten Gesellschaft, 1 J. Nw. Kl., H. 4 (1924), Deutsche Verlagsgesellsch. f. Politik u. Gesch., Berlin W 8.

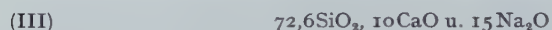
1. Rote bis rosa Apatite werden häufig, wie Holden¹⁾ bei Rosenquarzen folgerte, Dittler²⁾ bei blutroten Rotzinkerz nachwies, auf Manganionen zurückgeführt. Ihre Färbungen sind sowohl von der Wertigkeit der Manganionen, wie auch anderen Begleitumständen abhängig. Daß es der Fall ist, beweisen ausgeführte Versuchsschmelzen verschiedener Gläser. Das Glas:



ergibt aus Soda und Kohle erschmolzen, strohgelbe Färbung. Wird ein Glas:



mit MnCO_3 in ähnlicher Weise hergestellt, so ist es bei einem Gehalt von $0,1-0,3\text{ MnCO}_3$ kaum grünstichig, verändert durch $0,4$ bis 1 MnCO_3 graustichig gelb, wird bei einem Gehalt von $1,5$ bis 5 MnCO_3 bernstein- bis goldgelb, durch 6 bis 10 MnCO_3 braun. Diese Versuche sind auf gleichlange Erschmelzzeiten und die Erschmelzungstemperatur von 1440° , der üblichen Temperatur der Glasherstellung ermittelt. Die Kühlung der Gläser geschah in gleicher Weise. Der Glassatz:



erbringt trotz seiner vermehrten basischen Bausteine bei reduzierenden Erhitzen und Zusatz von 2MnCO_3 nur gelbe Färbung; durch oxydierendes Erschmelzen unter Verwendung von Salpeter, verändert sich die Färbung gegen braunstichig dunkelrosa. Stundenlang im Wasserstoffstrom bei 1400° erhitztes Mn_2O_3 ergab ebenso, wie das Glühen des Manganooxalats, das durch seinen Kohlenstoffgehalt der Entstehung höherer Oxydationsstufen keinen Vorschub leistet, ein grünes Pulver: MnO . Beim Einbau des Pulvers in den Glassatz III, wobei der SiO_2 -Gehalt teilweise und auch restlos durch P_2O_5 ersetzt war, entstanden bei der Mangansättigung $0,12$ bis 2MnO nahezu farblose bis gelb gefärbte Gläser. Phosphatgläser verhalten sich im vorliegenden Fall ähnlich wie Silikatgläser. Die Färbungen der Mn(II) -Verbindungen zeigen eine Abhängigkeit vom Molekelbau. Während Mn(OH)_2 und wasserfreies MnSO_4 weiß sind, ist MnCO_3 deutlich rosa. Gefälltes MnCO_3 oxydiert an der Luft, wenngleich langsamer, als Mn(OH)_2 . Die Hydrate des MnSO_4 , des Manganammoniumsulfates und des MnS neigen zu blaßroten Färbungen, was gegenüber dem wasserfreien MnSO_4 auffällt. Die Fällung des MnS durch Alkalisulfid aus gesättigten Lösungen erbringt beim Erhitzen wasserfreies, grau-

¹⁾ E. T. Holden, Am. Mineralogist 9 (1924), The Cause of Color in Rose Quartz: Mit Braunstein führenden Gängen verbunden, Indien, Rabenstein Baiern Rosenquarz von Langbanshyta, Schweden: owes its color to minute particles of manganese silicat (an Teilchen von Mangansilikat gebunden).

²⁾ Emil Dittler, Z. anorg. Chem. 148 (1925).

grünes Sulfid. Es ist hier, wie in vielen Fällen, daß die Gegenwart oder die Abwesenheit des Wassers die Färbung mit bestimmt. Veränderungen der Salzfärbungen durch verschiedene Anionen sind auch bei den Halogeniden des Mangans festzustellen; es ist die Färbung des Sulfates stärker, als bei MnCl_2 . Neben dem Wassergehalt vertiefen oder verändern fremde Radikale die Färbungen.

2. Rötlicher Apatit von Söndeled und rötlichbrauner von Renfrew wurden auf Mangan geprüft. Nur der Apatit von Renfrew ergab eine grüne Manganatschmelze. Beide Vorkommen wurden mit Benzidin nachgeprüft. Es verhält sich in alkalischer Lösung anders, als in saurer. Im ersten Fall können Mn(II) -Ionen nachgewiesen werden. Benzidin färbt Mn(OH)_2 bei einer Erfassungsgrenze vom $1 \mu\text{g}$ mit einer Grenzsättigung 1:50000 neben der tausendfachen Eisenmenge an der Luft, und zwar infolge der Umsetzung in $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und gleichzeitig eintretender teilchinoider Bindung, blau¹⁾. Die Reaktion fiel beim Apatit von Söndeled negativ aus; er kann nicht durch Manganionen rosa gefärbt sein. Möglicherweise stützen die Doelterschen Angaben den angeführten negativen Befund deshalb, weil er eine Reihe von Apatiten anführt, die trotz ihrer roten bis rötlichen Färbungen manganlos zu sein scheinen²⁾.

Manganionen und Mangan-Eisenionenfärbungen. Werden Wassergläser $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$ bei Zusatz von Mn(IV)O_2 unter Verwendung eines Soda-Salpetergemisches 1:1 oxydierend erschmolzen, so entstehen violette Färbungen, die bei Ausschluß des sauerstoffabgebenden Salpeters bei der gleichen Mangansättigung lichtviolette Gläser ergeben. Salaquarda³⁾ fand, daß 0,04% Mn_2O_3 violette, geringere Mengen gradweise lichtere Färbungen hervorrufen. Es wird angenommen, es bedingen Mn(III) -Ionen diese Färbungen. Daß die Violettfärbung nicht die einzige Färbungsmöglichkeit ist, beweist das Glas III bei oxydierendem Erschmelzen. Seine rote Färbung ist in der, gegenüber den Wassergläsern geänderten Zusammensetzung des Kalkglases zu suchen, und zwar einerseits im veränderten SiO_2 -Gehalt, andererseits bei den basischen Glasbausteinen Na_2O und CaO , wobei örtlicher Komponentenwechsel zu optischen Änderungen der Molekel führen.

Graugrünes $\text{Mn(III) PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^4)$, aus MnSO_4 , H_3PO_4 in Gegenwart von $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ durch KMnO_4 bei 100° gefällt, löst sich in Ortho-

1) Zur Verhinderung der Eisenfällung gibt man Seignettesalz bei.

2) C. Doelter, Handb. Min. 3/1, 323f.

3) F. Salaquarda, Quant. Bestimm. der Oxydationsstufen des Eisens und des Mangans im Glastechn. Ber. 8, Sonderheft, Färbungen, Entfärbung und Trübung (1930), 269.

4) O. Dammer, Handb. anorg. Ch. III, Manganphosphate 269.

phosphorsäure infolge Komplexbildung violett. Die gleiche Lösung erhält man beim Eindampfen eines Mn(II) -Salzes mit HNO_3 und H_3PO_4 , die bei 150° lilafarbiges, saures Pyrophosphat, $\text{Mn(III)HP}_2\text{O}_7$, abscheidet, das sich in Orthophosphorsäure farblos löst. Ähnliche Farbenveränderungen von rot gegen blau zeigen Gläser durch ihre Zusammensetzung. Es verändern eisenhaltige Wassergläser grüner Färbung bei Erschmelzen mit MnO_2 die Färbung gegen braun, wobei zweiwertiges Mn entsteht, was um so auffälliger ist, als das Mn in der vierwertigen Stufe eingeführt wurde. Man darf deshalb auf Manganoeisenkomplexe schließen. Rotte¹⁾ kommt bei Mineralfärbungen zu ähnlichen Schlüssen; er folgert auf Braunfärbungen aus der Gegenwart von Fe(III) und Mn(II) . Als Ursache der Rotfärbung bis zum Violett nimmt er zweierlei Oxydationsstufen des Mangans an. In Gegenwart von Natronbasen, wie beim Violan, führen Fe(III) - und Mn(III) -Ionen zu violetten Tönungen, die mit ähnlichen Wirkungen der Na_2O -Base bei Mangangläser vergleichbar scheinen. Kolbe²⁾ verweist darauf, daß Elektronenschwingungen farbiger Molekel die Lichtabsorption bestimmen und der Einbau dieser Molekel in fremde Gitter Änderungen der Elektronenhüllen bedingt, wobei der Bautyp zwar erhalten bleibt, doch Änderungen bei den Absorptionskurven eintreten. Der Einbau isomorpher Molekel kann die verschiedensten Färbungen hervorrufen. Einerseits scheinen Atome, deren Elektronenhüllen unsymmetrisch sind³⁾, farbige Verbindungen zu ergeben, andererseits sind keinesfalls nur Ortsveränderungen der Elektronen⁴⁾ für farbige Veränderungen maßgebend, sondern labile Elektronen innerer Elektronengruppen, die von Haus aus komplexe Bindungen und damit Änderungen der Lichtabsorption begünstigen. Die physikalischen Verhältnisse legen nahe, sie in Wernerschen Nebenvalenzbindungen zu suchen, bei denen

1) O. Rotte, *Tscherm. Mitt.* 47, 122, Mangan in Min.

2) Kolbe, *N. J. Min. Beil. B* 49, 185—254.

3) Man kann annehmen, daß die Ionenfärbungen der Triadenelemente und ihrer Vorgänger im periodischen System der Elemente, sowie die der S E. durch besonders leicht bewegliche Elektronen in einer Zwischenschale bedingt sind [Ladenburg, *Naturwiss.* 8, 6 (1920)]. Meisenheimer [*Z. physik. Chem.* 97, 304 (1921)] erklärt die farbvertiefende Wirkung der Halogenide mit steigender Ordnungszahl durch zunehmende Verzerrung der Elektronenbahnen; K. Fajans, *Z. Krist.* 66, 333 (1928) deutet die Farbvertiefungen vom Fluorid gegen das Jodid durch fortschreitende Deformation des Anions und zwar infolge eines Hinüberziehens der Elektronenbahnen des Anions zum Kation. Die verkettenden Elektronen bezeichnet man nach J. Stark Valenzelektronen (Lage an der Oberfläche der Atome, leicht verschiebbar). Es spannen sich nach diesen Vorstellungen schon zwischen den Atomen einer Molekel elektrische Kraftfelder aus, ausgehend von lostrennbaren und verschiebbaren Valenzelektronen, endigend an den zwar fest mit den Atomen verbundenen, aber deformierbaren π -Flächen.

4) Elektronensprünge.

unter Beibehaltung der üblichen Valenzwerte, die eine Bindung ab-sättigen sollten, noch weitere Bindungsmöglichkeiten zutage treten. Das Problem der Färbungen durch Komplexbindungen verwickelt sich dadurch, weil die Komplexierungen auf verschiedene Weise vor sich gehen kann, unterscheidet man doch drei Arten der Komplexe: Anlagerungs- und Einlagerungskomplexe, sowie innerkomplexe Formen. Zur Klarstellung der zu Komplexbindungen neigenden Molekeln kann man sich reaktionsempfindlicher Ionen bedienen, die Farbumschlägen zugänglich sind, denn es haben komplexe Bindungen häufig gegenüber den Farben der Stammsalze abweichende Färbungen. Andererseits unterbleiben diese dann, trotz der Neigung zu Komplexbindungen bei Stoffen, wenn andere Molekeln zugegen sind, die sie behindern. Es sind Glasfärbungen nicht nur auf bestimmte Ionen zurückzuführen, sondern auch auf bestimmte Verhältnisse entgegengesetzt geladener Glasbildner. So ist es verständlich, daß bei manchen Färbungen die Säurestufe maßgebend ist. Durch die Umsetzung der Mn(III)-Formen in die II- und IV-, ja selbst VII-Stufe können sich Gleichgewichtszustände ergeben, deren Nachweisung durch chemische Mittel schwieriger, als durch physikalische¹⁾ ist. Es gibt tief gefärbtes Manganglas, das in der Färbung den Permanganlösungen auffällig gleicht und trotzdem kennt das Schrifttum in Glasforschung bisher keine, durch MnO_4 bedingte Glasfärbungen. Bekannt ist der Zerfall der Mangani-
ionen in schwach saurer Lösung nach der Gleichung:



Anzunehmen sind ganz richtig mit Kolbe Umsetzungen in stark sauren Lösungen, die sich in besonders günstigen Fällen durch entsprechende Änderung der Absorptionsverhältnisse nachweisen lassen:

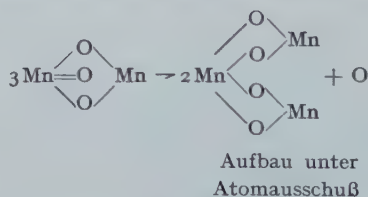


Bekanntlich wird die Mn(II)-Stufe bei Oxydation (PbO_2 , HNO_3) in MnO_4' übergeführt. Verschiedene Wege führen zur Manganit-
stehung: die Oxydation der II-Stufe und der Abbau des MnO_4' . Beim Glühen des KMnO_4 bildet sich $\text{K}_2\text{O} \cdot (\text{MnO}_2)_2$, Kaliummanganit. Violettes $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$ liefert braunschwäzliches Manganit $\text{CaCO}_3 \cdot 5\text{MnO}_2$. Bei der Fällung des $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ durch Chlorkalk tritt die braune Färbung deutlich zutage. Calciummanganite haben je nach der Zusammen-
setzung verschiedene optische Eigenschaften: $2\text{CaO} \cdot \text{MnO}_2$ braunrot, $\text{CaO} \cdot \text{MnO}_2$ glänzend schwarz, $\text{CaO} \cdot 3\text{MnO}_2$ mattschwarz. $\text{K}_2\text{O}(\text{MnO}_2)_2$ hat in dünnen Schichten auf Glas grünliche Färbungen. In allen Manganiten weist die Mn(IV) O_2 -Gruppe deutlich auf ihre sauren Eigenschaften hin, die sie befähigt, mit Basen oder Wasser Verbin-

¹⁾ Absorptionsverhältnisse.

dungen einzugehen. Damit steht im Zusammenhang, daß Säuren in Manganiten unter Umladungen Bindungen herstellen können. Bestehen einerseits Beziehungen der dreiwertigen Manganstufe zur zwei- und vierwertigen, so scheint andererseits bei umkehrbaren Vorgängen die Möglichkeit geboten, daß nebeneinander zwei-, drei-, vier- und siebenwertige Manganionen bestehen können, die die Absorptionsverhältnisse weitgehend beeinflussen müssen.

Bestrahlungsveränderungen. Das Glas III, mit MnO oxydierend erschmolzen, von dunkelrosa Färbung, verändert durch Radiumstrahlen schwarzviolett, wie tiefe permanganatverdächtige¹⁾ Braunsteinglasfärbungen. Ohne NaNO_3 , mit Kohlenstoff hergestellt, verfärbt es sich in der gleichen Bestrahlungszeit schwach rötlich bis licht rosa. Erst im Laufe mehrerer Wochen, die dafür sprechen, daß in der Komplexmolekel tiefgehende Veränderungen vor sich gehen, erfolgt ein Farbumschlag gegen schwach violett. Röntgen- und Radiumstrahlen haben abbauende Wirkung. Fallweise, wie bei Cergläsern, üben sie auch umladende Wirkungen aus. Die nie fehlenden kleinen Eisenmengen der Silikatgläser, die in zweifacher Form vorliegen, und zwar als Fe(II) - und Fe(III) -onen; werden durch die Strahlung zweifellos abbauend zugunsten der Ferroionen verändert²⁾. Die hierdurch von den Ferriionen losgelösten Valenzelektronen laden die Manganoionen zu Manganiionen um und bedingen, daß sie bei der eingetretenen Bestrahlungsveränderung farbgebend werden. Sind für rote Färbungen Mn(III) -Ionen verantwortlich zu machen, so muß die langsam entstehende violette Veränderung durch Umladung erfolgen. Bestrahlungsumsetzungen ähneln innerhalb bestimmter Grenzen Wärmevorgängen³⁾. Manganooxyd setzt sich bei Wärmebehandlung über Zwischenstufen zur Manganitform um:

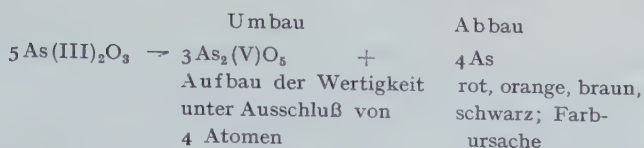


Ähnliche ab- und aufbauende Wirkung ist bei Mangansilikaten durch kleinwelliges Licht möglich. Es werden mit Arsenik geläuterte Gläser innerhalb bestimmter Wellenlängen verändert:

¹⁾ Gegen vorhandene Permanganationen in Gläsern sprechen die üblichen Temperaturen der Glaserschmelzung.

²⁾ Anders liegen die Verhältnisse im Gebiet der sichtbaren Wellen.

³⁾ Jos. Hoffmann, Glastechn. Ber. 12, 2. H., 53. (1934) Kritische Beleuchtung des Reoxydationsproblems ultraviolett durchlässiger Gläser.



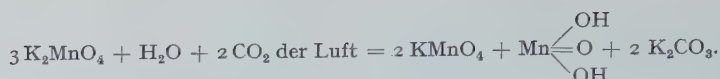
Die Molekelzertrümmerung durch Ra- und Röntgen-Strahlen ist in Ausnahmefällen eine einfache Zerlegung in die Bestandteile; meist erfolgt die Trennung von Atomen als Folge valenzüberlasteter Umladungsergebnisse, die sich spalten. Vorausgegangene Umladungen sind die Voraussetzung roter Phosphor- bzw. brauner Antimonfärbungen. In der folgenden Übersicht ist der durch die Bestrahlung bedingte Farbwandel zu verfolgen: rot $\rightarrow$ violett $\rightarrow$ vermehrter Blauanteil.

Z	Glaszusammensetzung			Manganeinbau		Verhältnis der Glasbildner basische : saure	
	SiO_2	CaO	Na_2O	reduzierend	oxydierend		
1.	59,21		40,70	grünstich. gelb	violett		
	Durch β - und γ -Strahlen				violettblau		
2.	65,93		34		rötlichviolett		
	Durch β - und γ -Strahlen				blauviolett		
3.	68,6	14	15,4	gelb	dunkelviolet	29,4	: 68,6
	Durch β - und γ -Strahlen				blauviolett		
4.	72,6	10	15,4	grünstich. gelb	dunkelrosarot	25,4	: 72,6
	Durch β - und γ -Strahlen			rosa $\rightarrow$ violett . .	schwarzviolett		
5.	74	8	15	gelb	dunkelrot	13	: 74
	Durch β - und γ -Strahlen			rötlich $\rightarrow$ violett .	schwarzviolett		

Grüne Bestrahlungsveränderungen bei Mn-Gläsern sind bisher nie beobachtet worden. Es verändern nach Haberlandt, K. Przibram und Pupke wärmebehandelte Apatite von Ehrenfriedersdorf durch Bestrahlung nicht mehr violett, sondern grünstichig. Der Verfasser erzielte bei einigen rot bis blauvioletten Apatiten von Schlaggenwald eine tiefe gelbgrüne Verfärbung. Haberlandt und Pupke wiesen in dem Apatit von Ehrenfriedersdorf [a) spektroskopisch, b) analytisch] Mangan nach, das der Verfasser sowohl bei Ehrenfriedersdorfer, wie auch bei den nach Wärmebehandlung und Bestrahlung grünverfärbenden Schlaggenwalder Vorkommen bestätigen muß. Für die Färbungsursachen liegen MnO_4 -Ionen im Bereich der Möglichkeit. Zunächst verläuft der Farbumschlag

Violett $\xrightarrow{\hspace{2cm}}$ Grün
natürl. Färbung nach Wärmebeh. u. künstl. Bestrahlung

entgegengesetzt dem der Chamäleonlösung, dem ein Oxydationsvorgang zugrunde liegt:



Der Verfasser ist durch ein von Prof. Egert überlassenes Stück in die Lage versetzt, die bisherige Kenntnis über Mn-Nachweise bei Apatit zu ergänzen. Wird das in Rede stehende Schlaggenwalder Vorkommen mit Orthophosphorsäure behandelt, so entsteht keine rötlich violette Färbung: Nachweis von Mn(III) negativ. Da H_2SO_4 rötliche Färbungen hervorruft, sind Permanganat-Ionen erwiesen. Interessanterweise ergab grünbestrahlter Apatit zweierlei Reaktion, a) jene der Mn(III), sowie an einzelnen Stellen rote Permanganatfärbung. Vermutlich hängt es von der Art der Erhitzung ab, ob nach künstlicher Bestrahlung neuerliche violette Färbung eintritt oder grüne. Sind die zu Permanganatfärbung führende Bindungen restlos in Manganite übergeführt, so muß die MnO_4' -Reaktion (H_2SO_4 , Rotfärbung) negativ ausfallen. Ein primärer Einbau der Permanganationen in Apatitkristallen scheint schwer verständlich; man darf dagegen bei festen Lösungsvorgängen an Spaltvorgänge denken, die sekundär Mn(VII) -Atomen nach der Gleichung entstehen ließen: $m\text{Mn(III)} \rightarrow n\text{Mn(II)} + \text{Mn(VII)}^1$. Bei den Analysen Schlaggenwalder violetter Apatite war an vier Drusen die Mn-Reaktion klar positiv, in einem Fall scheinbar negativ. Sonderbarerweise gibt es auch weiße manganhaltige Apatitkristalle, wie sie der Verfasser seinerzeit auf den Halden der Hub (zwischen Schlaggenwald und Schönfeld) auflesen konnte. Die künstliche Bestrahlung führt ähnlich, wie fallweise bei wasserhellen Apatitkristallen der alpinen Knappenwand, zu violettfarbigen Veränderungen.

4. Dunkelgrüne Apatite von Schlaggenwald und Zinnwald, im letzten Fall grau getönt, ergaben bei oxydierendem Erhitzen positive Manganreaktion. Im Schlaggenwalder, der Fluor, Chlor und Magnesia enthält, zeigen sich Hinweise Seltener Erden. Da auch blaßgrüne Apatite von Branville 5,95 und schwarzgrüne 10,59 Manganoxyd enthalten, so sind vermutlich die Färbungen auf grüne Manganorthophosphate zurückzuführen, die als nicht eingebaute Salze graugrüne Färbungen haben; wiewohl auch (MnO_4'') -Ionen als Färbungsursache möglich sind.

4. Der Eisengehalt der Apatite.

Doelter führt eine Reihe von Vorkommen an, die erhebliche Eisenmengen enthalten. Ihre Färbung wechselt von bräunlich gegen grau bis rötlich, wobei bei braunen Färbungen chemische Bindungen

¹⁾ Versuche, während der Drucklegung, ergaben, daß Phosphate durch Permanganate verfärbbar sind, somit der Einbau der MnO_4' -Ionen möglich ist.

zwischen Eisen und Mangan farbursächlich sein dürften. Bei manchen Kristallen war feststellbar, daß die Braunfärbungen erst die Folge äußerer Einflüsse zu sein scheint. Bei Apatiten, die Seltene Erden enthalten, können solche Einflüsse ein bestehendes Verhältnis der Seltenen Erdmetallionen und der Eisenionen stören, die im Inneren der Kristalle zu lichtgrauen Färbungen führen, wie es beim Apatit von Renfrew der Fall sein kann. Da im verfügbaren Schrifttum Angaben über den Einfluß von Wasser auf die Färbungen der Apatite nicht vorliegen, wurde das Vorkommen von Renfrew daraufhin untersucht. Die Bestimmung der Wassermengen durch Erhitzen an der Luft ist bei Apatiten, die größere Eisenmengen enthalten, kaum verlässlich, weil hierbei Ferroionen verändern; auch abgegebenes CO_2 kann zu fehlerhaften Ergebnissen der geprüften Wassermengen führen. Es wurde deshalb das, bei 100° getrocknete Mineralpulver aus dem Exikator über P_2O_5 , durch einen Fülltrichter in eine wasserfreie, wiederum über P_2O_5 gelagerte, einseitig geöffnete Kugelhöhre aus schwerschmelzbaren Glas gebracht, die in ungefähr 2,5 cm Entfernung von der ersten Kugel K_1 eine zweite K_2 angeblasen hatte. Nach Verschuß des Röhrendes durch ein Haarröhrchen war K_2 gekühlt und K_1 durch die Gasflamme erhitzt worden. Nach Trennung beider Kugeln wurde allenfalls frei gewordenes CO_2 durch vorsichtiges Neigen des Rohrendes entfernt und die freigewordene Wassermenge durch Gewichtsverlust der erhitzten K_2 bestimmt. Hierbei konnte der Wassergehalt, innerhalb der Grenzen von 0,0342 und 0,0938% gelegen, bestimmt werden. Zieht man in Betracht, daß 50%ige Phosphorsäurelösung Ferrihydroxyd in rot veränderndes $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ umsetzt, primäres Orthophosphat bei langsamer Oxydation in rotbraunes basisches Phosphat verschiedener Zusammensetzung überführbar ist, so ist damit zu rechnen, daß, ganz abgesehen von oxydischen Umsetzungen Seltener Erdenmetallverbindungen, auch Eisenionen zu rötlichen bis rotbraunen Verwitterungsfärbungen Anlaß sein können.

Gelbgrüner Apatit von Sarkant veränderte beim Erhitzen über 1200° seine Färbung gegen bläulich, die auch teilweise beim Abkühlen bestehen blieb. Die Lösung des Mineralpulvers unter Luftabschluß ergab bei Zusatz eines Kriställchens von Weinsäure und alkoholischer Dimethylglyoximlösung nach Neutralisation der Säureionen eine schwach gelbe Färbung, die vermutlich durch Ferromethylglyoxim bedingt ist, die bei normalen Verhältnissen rot erscheint. Ist die Farbenveränderung richtig gedeutet, so liegt der Mineralfärbung eine bauliche Ursache zugrunde. Ferroionen färben Silikatgläser stärker blau, als Ferriionen gelb. Schmilzt man Alkaliorthophosphat bei schwacher Eisensättigung oxydierend, so erscheint es in der heißen Schmelze gelblich; nach dem Abkühlen ist die Masse

farblos. Bei reduzierenden Erschmelzen entstehen gelbgrünliche bis grüne Färbungen, ein Beweis, daß sich Orthophosphatschmelzen in der Färbung von Metaphosphatgläsern kaum unterscheiden. Bei starker Eisensättigung werden Gläser bräunlich, beim Abkühlen gelb; reduziert behandelte Phosphatschmelzen sind abgekühlt grün. Stets ist die Färbung durch ein bestimmtes Fe(II):F(III) -Verhältnis bedingt. Bei höheren Temperaturen werden die Ferroionen angereichert. Eine Ausnahme hiervon ist bei Anwendung von Sauerstoffdrucken zu verfolgen, die der Dissoziation entgegenwirken. Schließlich beeinflußt die Dauer der Erschmelzung, die Wärmevergangenheit, der Kieselsäuregehalt, sowie der Grad der Eisensättigung das Ferroferri-Gleichgewicht. Kalknatrongläser, mit einem Gehalt von $0,04 \text{ Fe}_2\text{O}_3$, dissoziieren bis zu 36% als Höchstgrenze. Naturgemäß hängt die Färbung auch ab, von den basischen Glasbildnern. Natrongläser färben stärker, als Kaligläser. Vermutlich handelt es sich bei dem Apatit von Sarkant um ein Ferroferri-Phosphat, das ähnlich farbursächlich ist, wie es bei den Färbungen des Eisenschwarz $\text{Fe:(FeO}_2)_2$, dem Ferroferrit (Magnetit), dem baulich begründeten Färbungen des Turnbullsblau, dem Molybdän- und Wolframblau, dem verschiedenfarbigen Minium, $\text{Pb(IV)O}_4\text{Pb(II)}_2$, und in anderen Fällen zu folgen ist.

5. Wärmebehandlung einiger Apatite.

1. Apatite von Krageroe, stellenweise rötlichblau, teils rötlich, fleischfarbig und rosa, wird zwischen 400 und 800° grau. Beim Abkühlen kehrt die ursprüngliche Färbung zurück. Die Wärmebehandlung genügt hier nicht, die enthaltenen Seltenen Erdmetallbindungen zu farbigen Oxyden umzusetzen.

2. Das Vorkommen von Renfrew. Ein Spaltstück, gleichlaufend zur basischen Endfläche mit braunen, rotbraunen, dunkelgrauen, stellenweise auch grauen Randzonen verändert bei 350° dunkel bis schwarzbraun. Die schwärzliche Färbung bleibt beim Abkühlen bestehen. Bei langem Erhitzen über 350° , rascher bei 600° verändert er gegen bräunlich und schließlich gegen gelbbraun. Nach dem Abkühlen erscheint die ursprüngliche Färbung der Randzone nicht mehr; an ihre Stelle ist, wohl durch Rückdissoziation, eine weißliche bis lichtgraue Färbung getreten, wie sie bei unverwitterten Stücken zu sehen ist.

3. Apatit vom Zillertal, stellenweise grünlich, bräunlich bis grau, entfärbt bei 400° die grünen Stellen und lichtet die bräunlichen. Nach dem Abkühlen erscheinen die ursprünglichen Färbungen nicht mehr.

4. Apatit von Schlaggenwald, verschieden tief violett, lichtet seine Färbung während des Erhitzens auf 350° . Nach dem Abkühlen kehrt die Färbung als verblaßt wieder zurück. Bei einem länger, als eine halbe Stunde bei 400° erhitzten Kristall bleibt nach dem Abkühlen eine teils weißliche, teils schwach gelbliche Färbung zurück.

5. Apatit von Jumilla, skoroditfarbig, verändert sich beim Erhitzen im einerseits geschlossenem Rohr grau bis schwärzlich.

6. Leuchterscheinungen

(gemeinsam mit K. Mandl).

Die Wiedergabe der Beobachtungen kann mit Rücksicht auf die umfassende Bearbeitung anderer¹⁾ beschränkt werden.

1 Fluoreszenzen.

Übersicht.

Vorkommen	Färbung	Durch U.V. angeregte Lichtaussendung
Schlaggenwald	violett	gelb oder rötlichgelb
Turkestan	bläulich	bräunlich orange
Ontario	gelblich	lichtrötlichgelb
?	grau	orange
Jumilla	gelblichgrünlich	rötlichviolett
Zillertal	grüngelb	bläulich

Die farbige Lichtaussendung ist bei dem angeführten Vorkommen von Schlaggenwald so stark, daß hierdurch auch mikroskopisch kleine Kristalle erkannt werden können.

2. Thermolumineszenzen.

Übersicht.

Vorkommen	Färbung	Art der Wärmebehandlung	Art der Lichtaussendung
Zillertal	grünlich	500°	schwach
Renfrew	braun	$450-500^{\circ}$	blau
Schlaggenwald	violett	400°	grün : blau

Die Farbe des ausgesendeten Lichtes beim Vorkommen von Zillertal ist schwer beschreibbar; sie gleicht einem fahlen Leuchten. Beim Vorkommen von Renfrew ist ein Spaltstück, gleichlaufend zur oberen Endfläche untersucht. Sein Leuchten bei der angeführten Temperaturgrenze ist nur kurzandauernd und gleicht einem blauen Aufblitzen. Bei Temperaturen von $700-800^{\circ}$ ist die Lichtaussendung

¹⁾ A. Köhler und H. Haberlandt, Lumineszenzanalyse von Apatit usw. Chem. d. Erde 9, 4. H. (1935).

über Inseln größerer Ausdehnung erstreckt. Der nachgewiesene Cergehalt dürfte nicht nur mit der Färbung des Minerals, sondern auch mit der Art der Lumineszenz zusammenhängen. Die Lichtaussendung des Schlaggenwalder Apatits ist zweifacher Art. Ein Teil der Kristalle leuchtet bei 400⁰ hellblau über die gesamte Kristallfläche auf, die in einigen Augenblicken gegen hellgrün verändert werden, ein anderer Teil leuchtet nur gelbgrün bis grün. Unter den anfänglich blauleuchtenden war ein Kristall, bei dem die Benzidinreaktion auf Mangan scheinbar negativ ausfiel. Unter den nur grünleuchtenden waren drei Kristalle mit positiver Manganreaktion geprüft¹⁾. Die Versuchsergebnisse genügen nicht, um daraus sichere Schlüsse für die Ursache der Farbe der Lichtaussendung ziehen zu können, zumal viele Schlaggenwalder Apatite Anzeichen eines Gehalt an Seltenen Erdmetallionen ergeben.

Pupke²⁾ untersuchte die Lichtaussendungen unter Einfluß von Kathodenstrahlen, da sie anderer Art sind, als die von uns angeführten Fluoreszenzen, sind sie ihnen gegenübergestellt: Manganhaltige Apatite ausnahmslos gelbgrün, manganfreie violett. Mit Mangan versetztes Calciumphosphat leuchtet günstiger als manganloses.

7. Bestrahlungsfärbungen.

Bestrahlungsveränderungen der Mineralien können durch lichtempfindliche eigene Molekeln bedingt sein, die aufgenommene Strahlungsenergie in chemische Energie umsetzen und dadurch die Molekeln selbst verändern³⁾. Bestrahlungsenergien stellen fallweise nur bestehende Gitterverhältnisse um⁴⁾ oder zeigen Gittergebrechen bzw. entstandene Lücken durch graue bis schwärzliche Absorptionen an. Bestrahlungsveränderungen können zum Unterschied von chemisch reinsten Stoffen durch eingebaute isomorphe Molekel oder eingeschlossene fremde Stoffe bedingt sein. Reine Phosphate haben, je nach dem Bau der Molekel und der Art der Metallatome verschiedenes Verhalten. Es verändern u. a. Salze der Zusammensetzung $M(I)_3PO_4$ ungleich leichter, als Formen $M(II)_3(PO_4)_2$, die in verwandtschaftlicher Beziehung zur Apatitmolekel stehen. Chemisch gebundenes Wasser zeigt sich bei Phosphaten stets als Hindernis, das nur sehr schwer überwindbar ist.

¹⁾ Bei den anderen unterblieb die Prüfung weil sie schwach gefärbt waren.

²⁾ F. Pupke, Optische Anomalien bei Apatit, Diss. Bonn 1908.

³⁾ Jos. Hoffmann, Lichtchemische Veränderungen bei Phosphorverbindungen usw. Ak. Ber. 493, IIa, 146, 5., 6. H. (1937).

⁴⁾ Jos. Hoffmann, Änderungen der Bleioxyde durch Licht und Druck. Z. anorg. Ch. 228, H. 2, 161 (1936). Hier wird mitgeteilt, daß Gelbbleioxyd, PbO durch Licht derart ändert, daß sein rhombisches Molekelgitter $Z = 4$, umgesetzt wird in das tetragonale Ionengitter, $Z = 2$, des roten Bleioxydes, PbO .

Gegenüberstellung einiger natürlicher und künstlicher Färbungen bei Apatit.

Färbung	Vorkommen	Wärme- behandlung	Bestrahlungs- dauer	Bestrahlungs- färbung
weiß	Schlaggenwald	o	10 Wochen	violett
farblos	Knappenwand	o	2 „	violett, auch grau bis gelb
violett	Schlaggenwald	weiß	8 „	violett
violett	„	gelbgrau	8 „	gelbgrün
violett	Ehrenfrieders- dorf	grau weißlich	2 „	grauviolett grünlich
bräunlich	Zinnwald	o	8 „	braunviolett
grünbraun	„	weißgrau	8 „	grau
blaugrün	Sarkant	o	14 „	grüngrau
gelblich	Jumilla	o	12 „	grau grünstichig zuweilen bräunlich bis schwarz grau
rosa	Krageroe	o	12 „	grau
rotbraun	„	graurot braun	12 „	grau
braun	Renfrew	o	14 „	grau
braun	„	grau	14 „	grau
gelbgrünl.	alpiner Spargelstein		8 „	grau
gelbgrau.	Podolien (Phosphorit)	o	8 „	blaustichig
gelb	„	o	10 „	grau

Hierzu ist zu sagen: Die grauen Veränderungen geben für chemische Umsetzungen wenig Anhaltspunkte. Graue Absorptionen können bedingt sein durch physikalische Verhältnisse der Kristalle, aber auch durch Schwermetallionengemenge, deren Farbenwirkungen gestört worden ist. Die Ergebnisse machen den Eindruck, daß die Bestrahlungsfärbung der Apatitmolekel violett sein könnte. Merkwürdiger waren grünliche Naturfarben, die sich bei Wärmebehandlung als leicht zerstörbar erwiesen, durch Bestrahlung nicht wieder rückgängig zu machen. Es verfärbten alpine Spargelsteine mit ihrem nachweisbaren gleichzeitigen Mangan- und Eisengehalt nie rot oder violett. Für dieses Verhalten gibt es allerdings ähnliche Belege bei eisenmanganhaltigen Silikatgläser, wenn sie infolge Bindung von Eisen- und Mangan-Komponenten gelb bis braun gefärbt sind. Diese Bindung erweist sich bei braunen Gläsern derart widerstandsfähig, daß die Färbung wochenlang der Bestrahlung standhält, sich später gegen grau verändert und erst im Laufe mehrerer Monate rote bis violette Manganfärbungen erbringt. Es ist wahrscheinlich, daß Spargelsteine ihre Färbung komplexen Manganoeisenionen verdanken. Eine auffällige Bestrahlungs-

veränderung zeigt der Apatit von Jumilla infolge, eines von Haberlandt entdeckten Einschlusses. Aus der Art der Bestrahlungsveränderung, seinem Verhalten beim Erhitzen im einseitig verschlossenen Glasrohr können Schlüsse gezogen werden auf die Farbursache, die in einer Eisenbindung mit einer Metalloidsäure zu suchen ist. Auffällig ist es, daß nach Haberlandt wasserhelle, scheinbar schwermetallatomfreie alpine Apatitkristalle nicht nur violett anfärben, sondern grau bis gelb ¹⁾).

Bestrahlungsveränderung und Behandlung mit Wasser. Es ist feststellbar, daß bestrahlte Apatite reines Wasser derart verändern, daß der Wasserstoffexponent des Lösungsmittels bis gegen 7,5, doch nie bis 8 erhöht wird. Die lichtchemische Umsetzung ist daher mit einer Vergrößerung der Alkalität der Molekel gepaart. Zur Entscheidung, ob und in welcher Art, reine künstlich hergestellte Apatite lichtempfindlich sind, wurden sie aus Lösungen und Schmelzen hergestellt und aus ihnen herausgelöst.

8. Künstlich hergestellte Apatitkristalle.

1. Der wässrige Weg. Es wurde nach dem Debrayschen Verfahren sekundäres Calciumorthophosphat in einer einseitig verschlossenen Cariusröhre aus widerstandsfähigen Suprimaxglas mit stark übersättigter Natriumchloridlösung sechs Stunden lang erhitzt, wobei aus Sicherheitsgründen die Flüssigkeitsmenge nie ein Sechstel des Röhreninhaltes überstieg. Die Ergebnisse waren durchschnittlich $3\ \mu$ große Kristalle, die sich für Bestrahlungszwecke nicht gut verwenden ließen.

2. Der Schmelzfluß. Mit den ersten Versuchen wurde auch gleich versucht, Ferroferriionen in die Kristallgitter einzubauen. Es diente ein wasserfreies Gemenge $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ zu 3CaCl_2 als Ausgangsmischung, das in eine einerseits verschweißte, andererseits mit einem gut schließenden, verschraubbaren Deckel versehenen Eisenröhre eingefüllt wurde. Geringere Chloridmengen bringen das bei 1730° schmelzende Orthophosphat schwerer in Fluß. Die Temperatur wurde fallweise bis 1400° gesteigert, um die Ferritbildung zu begünstigen. Nachdem die Schmelze sechs Stunden lang bei der Höchsttemperatur gehalten wurde, war, wegen der beabsichtigten Bestrahlung der Kristalle, Sorge getragen worden, daß die Abkühlung nicht nur zwischen $700\text{--}850^\circ$ langsam erfolgte. Der Röhreninhalt, eine harte graue Masse, enthielt schon mit freiem Auge unterscheidbare Bestandteile: farblose, im Licht auffällig glänzende gelbliche, grünliche Kristalle, sowie

¹⁾ Nach Bestrahlungsversuchen während der Drucklegung verändern wasserhelle Apatite vom Sulzbachtal vor der Grautönung gegen rötlich und an Stellen, wo ursprünglich blaue Einschlüsse waren, gegen grün.

schwarze Kristalle, wie sie sich an den Röhrenwänden gebildet hatten und sich der Hauptsache nach durch den Magneten entfernen ließen. Durch Sieben, auch durch Schlämmen, wurden verschiedene Trennungen erhalten. a) Ein Eisenoxyd-Apatitkristallgemenge, das mechanisch nicht weiter trennbar war und deshalb vernachlässigt wurde. b) verhältnismäßig große fallweise bis 2 mm lange, farblose und gefärbte Kristalle. Der Färbung nach unterschieden sich die Kristalle in: grünlichgelbe, gelbe, grüne, bräunliche und bläuliche. Die Blaufärbung kann wohl durch Ferroionen bedingt sein, doch können ihr auch ähnliche Gitterveränderungen zugrunde liegen, wie sie, aus der Schmelze gezogene Steinsalzkristalle und noch auffälliger Karnallit-

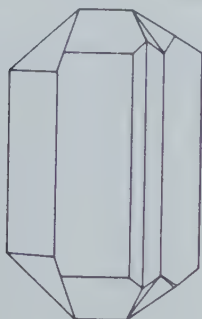


Abb. 1.

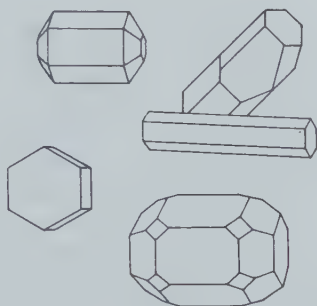


Abb. 2.

kristalle zeigen. Eine Trennung farbloser Kristalle von farbigen erwies sich schwierig.

Eisenfreie Kristalle. Es wurde das gleiche Phosphat-Chloridgemenge im Platintiegel unter Verwendung eines 15 cm hohen Mekerbrenners mit $d = 5$ cm-Brennfläche erschmolzen. Späterhin wurde dem Gemenge noch mehr CaCl_2 beigegeben, das auch die Rolle des Mediums spielt. Um vorzubeugen, daß die Schmelze im Platintiegel zu rasch abkühlt, war der Tiegel nicht nur durch eine Reihe von Schamotteringen geschützt, sondern nach vierstündigem Erhitzen in ein vorgeheiztes Schamottegefäß übertragen worden, das mit Kieselsäurefütterung versehen war. Die entstandenen Kristalle zeigten stets eine Buntheit ihrer Formen (Abb. 1 u. 2). Sie ließen sich leicht aus der Schmelze lösen.

Die chemische Umsetzung der Schmelze.

Die Verhältnisse bei chemischen Umsetzungen wässriger Lösungen sind nicht ohne weiteres übertragbar auf Wärmevergänge der Schmelzen. Für die Umsetzung der Chlorid-Phosphatschmelze schienen zwei Umstände wichtig: die alkalische Eigenschaft des geschmolzenen

Calciumchlorides, das infolge seiner Leichtflüssigkeit die Umsetzungen ermöglicht, die Verhältnisse der Schmelze selbst, die ein Entweichen des Chlors unwahrscheinlich machen, das auch nie wahrgenommen werden konnte¹⁾. Es ist anzunehmen, daß das Chlorid in die Phosphatmolekel einbaubar ist; rechnerisch scheint es bei den molaren Verhältnissen möglich:



Im wässrigen Weg, aus dem sauren Orthophosphat mit Alkalichlorid kann sich das Calciumchlorid zwischenstufig bilden.

9. Eisenionenfärbungen der Apatitkristalle.

Erbrachten die verschiedenen gelb bis grünen Färbungen der hergestellten Eisenapatite den Beleg dafür, daß Ferroferriionen die gelbgrünen Färbungen hervorrufen, so ließen sie sich bei Behandlung mit kochenden Wasser, noch rascher durch verdünnte Lauge oberflächlich braun verfärben (basische Ferriorthophosphate wechselnder Zusammensetzung). Da auch Orthophosphatschmelzen der Alkalimetalle unter Zusatz von Eisenspurten reduzierend erschmolzen, schwach grün werden, ist die Eisenionenfärbung gegenüber den Schmelzen des Metaphosphates kaum wesentlich verschieden.

10. Durch Manganionen verfärbte Apatite.

Das Gemenge $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{CaCl}_2$ wurde unter Zugabe von 0,05 MnO (als Oxydul oder Karbonat) bei 1200° erschmolzen. Die aus der Schmelze erhaltenen Apatitkristalle hatten grünliche Färbungen. Untersuchungen, welche Form der Färbung zugrunde liegt, sind nicht unternommen worden. Andererseits wurden weiße eisenfreie, künstlich hergestellte Apatitkristalle bei gleicher Mangansättigung in Platin bei Temperaturen erschmolzen, die nahe dem Schmelzpunkte des Platins lagen. (Das Platinschiff wurde in einem Fall angeschmolzen.) Die Färbung schlug dabei in ein grünstichiges Blau um, wie es nicht abgeschwefelten Ultramarinbränden eigen ist. Die gleiche Färbung trat bei der Schmelze ein, bei der das Platinschiff bereits anschmolz und die Schmelze einschloß. Die Färbungsursache konnte bisher nicht geklärt werden. Die Ergebnisse erbringen nur den Beweis, daß Mangan unter diesen Versuchsbedingungen zu grünen und blaugrünen Färbungen Anlaß gibt.

¹⁾ Dagegen ist ein geringes Abflüchten von P nicht sicher ausschließbar, sicher war nachweisbar, daß Wasserstoff im Entstehungszustand die Phosphor-atome erfaßt.

11. Bestrahlungsveränderungen künstlich hergestellter Apatitkristalle.

1. Eisenhaltige Kristalle verändern innerhalb einiger Wochen gegen gelb bis braun. Bei Tageslicht oder Einfluß von Ultraviolett verfärben sie mit einem rasch vergänglichen Blaustich gegen Rosa, das beim Liegen im Tageslicht verblaßt, wobei eine lichtbeständigere gelbe Färbung entsteht, die noch nach Wochen bestehen bleibt, worauf sie schließlich zerstört wird. Mit Wahrscheinlichkeit sind bei den Rosatönungen komplexe roter Phosphoratomer deshalb ausschließbar, weil Rotphosphoratomfärbungen tageslichtbeständig gefunden wurden.

2. Eisenfreie, erhitzte und rasch abgekühlte Apatitkriställchen verraten durch ihre graue bis schwärzlichen Lichtabsorptionen Gittergebrechen, ähnlich den rasch gekühlten Natriumsilikatschmelzen ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ -Gläser) die nach plötzlichem Abkühlen nicht mehr violett verfärben, wie langsam gekühlte Schmelzen¹⁾, sondern grauschwarz werden (Festhalten der augenblicklichen Zusammensetzung der Schmelze). Vorsichtige Wärmebehandlung erbringt eine Aufdeckung gelblicher Färbung, die unter hellgrüner Lichtausstrahlung entfärben.

3. Eisenfreie, in der Schmelze ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{CaCl}_2$) langsam gekühlte Kristalle, verfärben in 14 Tagen lichtgelb, in 6 Wochen topasgelb bis rosa. Im Tageslicht verändern manche unter einem, nur kurze Zeit sichtbaren Blaustich gegen Rosa, das einige Zeit erhalten bleibt. Nach ungefähr 14 Tagen sind die Kristalle beim Liegen im Tageslicht gegen lichtgelb verändert. Diese Tönung bleibt ungefähr 3 bis 4 Wochen, nach denen sie langsam verblaßt und in kurzer Zeit verschwindet.

4. Verhalten bestrahlter Kristalle in Quecksilberbogenlicht und gegen U.V. Eisenhaltige bestrahlte Kristalle sehen im Quecksilberbogenlicht, wie eisenhaltige Gläser, gelbgrün aus; eisenfreie sind ähnlich, wie natürliche, violett gefärbte Apatite, farblos. Eisenfreie bestrahlte Kristalle zeigen knapp, nachdem sie von der Bestrahlungsquelle entfernt wurden, eine schwach gelbe Fluoreszenz, was dafür sprechen dürfte, daß die auffällig gelbe Fluoreszenz der Schlaggenwalder violetten Apatite, die an Mangan gebunden sein könnte, tatsächlich nicht ausschließlich an die Gegenwart des Mangans gebunden ist²⁾. Die gelbe Fluoreszenz verschwindet sofort, nachdem sich unter

¹⁾ Josef Hoffmann, Wechselnde β - und γ -Färbungen des $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ -Glases und Ursachen reinvioletter Färbungen manganloser Gläser, Ak.-Bericht IIa, 142, 9./10. H. (1933) 437—444.

²⁾ Nicht völlig ausschließbar ist, daß chemisch nicht mehr nachweisbare Manganmengen des reinsten Materials die Fluoreszenz auslösen, wies doch

Einfluß des U.V. der Farbumschlag nach rosa vollzog. Es ist nicht ausschließbar, daß die auffällig lebhaften gelb bis rötlich gelben Fluoreszenzen der Schlaggenwalder Apatite durch die Gegenwart anderer Stoffe nur verstärkt wird, wobei als Verstärker mit Wahrscheinlichkeit Mangan (7 Valenzelektronen!), weniger wahrscheinlich Ionen Seltener Erden in Betracht kommen.

5. Wärmebehandlung bestrahlter Kriställchen. Namentlich eisenfreie bestrahlte Kriställchen zeigen bei Erwärmung im Dunkeln auf einer undurchsichtigen Platte (am besten Asbest) stark hellgrüne Lichtaussendung, die nahelegt, daß die ganz ähnlichen Lichtausstrahlungen beim Erhitzen violetter Schlaggenwalder Apatite keinesfalls nur an Mangan oder die Gegenwart von Seltenen Erden gebunden, sondern ein Effekt der Bestrahlung sind.

6. Verhalten bestrahlter Kriställchen gegen Indikatoren. Gleichlaufende Untersuchungen bestrahlter und nicht bestrahlter künstlich hergestellter Apatite ließ beobachten, daß künstlicher Apatit neutrales Wasser schwach alkalisch verändert. Entweder sind diese Apatite weniger widerstandslos, als natürliche oder haften ihnen zuweilen Spuren von Calciumchlorid an. Es wurden vergleichend nebeneinander unbestrahlte und bestrahlte, künstlich hergestellte Kriställchen mit Wasser behandelt und der Wasserstoffexponent bestimmt. Bei unbestrahlten veränderte er sich nur bis 7,5, bei bestrahlten hingegen meist schon nach kurzen Schütteln mit Wasser bis 8,5 und darüber hinaus. Gegen Phenolphthalein verhalten sie sich negativ oder erbringen schwach sichtbare gelbliche Verfärbung. Der verwendete Merksche Universalindikator zeigt Veränderungen der sauren Ionen günstiger an, als bei alkalischen Lösungen über 8,5¹⁾ (Farbtönungen im Blau). Dadurch ist erwiesen, daß die Bestrahlungsveränderung mit einer starken Erhöhung der Alkalität verbunden ist.

7. Folgerung aus den Ergebnissen. Die Alkalitätserhöhung ist auf zwei mögliche Umstände zurückführbar:

1. Auf eine Entfernung des Chloratomes, wie sie der Verfasser bei bestrahlten gepulverten Natriumchlorid einwandfrei nachwies²⁾, die sich deshalb im festen Steinsalz nicht nachweisen läßt, weil die entladenen Chloratome im Mineral haften bleiben. Entladene, in fester Lösung in den bestrahlten Stoffen verbleibende Metallatome verändern die Alkalität des Apatits bis $\text{PH}_{8,5}$ und darüber hinaus.

K. Przibram auf physikalischem Weg nach, daß unsere reinsten Kalziumsalze stets Semarium enthalten.

¹⁾ Der sehr empfindliche four eleven Indikator ist zur Zeit in Österreich nicht zu erhalten. Er zeigt Alkalitätsstufen bis Pt_{11} .

²⁾ Josef Hoffmann, Photolyse des Natriumchlorides durch Röntgenstrahlen usw. Z. anorg. Chem. 233, H. 2, 184—196 (1937).

2. Durch gleichzeitigen Abbau des PO_4 -Ions, das zum rosa Komplexen Anlaß gibt, die auf die Wasserstoffionenkonzentration der wässrigen Lösung ohne Einfluß sind.

Gegen die zweite Folgerung spricht die Veränderlichkeit der zwischenstufigen Rosaverfärbung. Sie ist mit Wahrscheinlichkeit Calciumatomkomplexen anderer Größenordnung oder veränderten Komplexbindungen in fester Lösung mit dem Calciumphosphatrest zuzuschreiben, zumal auch Natriumschmelzen bei Bestrahlung durch Röntgenstrahlen gegen orange bis rosa verfärben. Es ist nachgewiesen, daß die jeweilige Bestrahlungsfärbung der Metallionen von den wechselnden Gitterverhältnissen abhängig ist (Pohl).

Die gegen Tageslicht widerstandsfähigeren natürlichen Bestrahlungsfärbungen sind gegenüber den künstlichen Bestrahlungsfärbungen der künstlich hergestellten Kristalle, dem Farbton nach, verschieden. Es ist nicht ausschließbar, daß die Gegenwart fremder Ionen in natürlichen Apatiten teils die Verfärbung verändert, teils sensibilisiert, was sowohl durch gewisse Ionen der Metalle Seltener Erden, wie noch wahrscheinlicher durch das siebenwertige Manganatom dessen Valenzelektronen meist nicht voll ausgenutzt sind, zutreffen kann, wobei in beiden Fällen noch die Möglichkeit besteht, daß sie selbst, als lichtveränderliche Bausteine den Ton der Bestrahlungsfärbung verändern. Die violette Bestrahlungsfärbungen sind bei lichtchemischen Veränderungen der roten Mangan-III-Ionen zu verfolgen; sie können in ähnlicher Weise durch Cer oder andere chemisch verwandte Ionen bewirkt werden.

12. Der Cerapatit.

Nach C. Doelter steigt der Cergehalt natürlicher Apatite bis auf 5% an. Infolge der Verbindungsneigung des Ceratoms zu Halogenatomen und Phosphationen, sowie seiner Fähigkeit Komplexsalz zu bilden, sind der künstlichen Herstellung des Cerapatit zwei verschiedene Wege vorgezeichnet: a) der teilweise Ersatz des, im früheren Verfahren des Apatitherstellung benutzten Calciumchlorides durch ein Cerchlorid, b) ein ähnlicher Ersatz des Tricalciumorthophosphates durch das neutrale Cerphosphat CePO_4 . Den zweiten Weg beschritt Zambonini¹⁾. Nach ihm wurden 5,48 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, gemengt mit 0,8 CePO_4 und 12 CaCl_2 , bei 1000° erhitzt. Nach Auslaugen sind Kristalle sichtbar geworden, die schwer zu trennen waren. Es konnten nur einige, ungefähr 1,5 mm große, farblose Kristalle von auffälligem Glanz gemeldet und der Bestrahlung zugeführt werden, wobei sie rötlich bis bläulich veränderten. Es wurde versucht, das CePO_4 aus verfügbarem

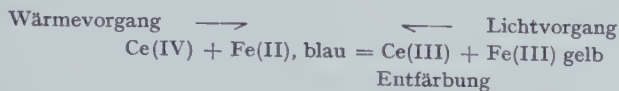
1) F. Zambonini, Z. Krist. 58, 278—292 (1923).

Nitrat herzustellen. Hierbei zeigte sich, daß es schwer von Phosphat trennbar ist, weil es sich mit dem leicht kolloidal fällbaren Cerphosphat verbindet oder hartnäckig an ihm haften bleibt. Bei diesen Versuchen blieb ein Niederschlag im Filter ungefähr 14 Tage im Tageslicht stehen. Dabei ergab sich, daß die gleichzeitige Anwesenheit der Nitrat- und Phosphatmolekel zu violett- bis rosafarbigem Umsetzungs Anlaß gibt. Ungünstige Ergebnisse wurden bei den Versuchen erhalten, das Cerchlorid, bzw. Cerichlorid an Stelle des Calciumchlorides zu verwenden. Die Schmelzen zeigten infolge des Lufteinflusses oberflächlich gelbgrünliche Anlauffärbungen; außerdem wanderte im glühenden Platintiegel Sauerstoff durch die Wände in die Schmelze und setzten z. T. das Cerichlorid zu großen, sechsseitigen Tafeln des glänzenden, farblosen Ceroychlorid um, die sich an den Tiegelwänden anlagerten und ihnen schließlich ein bleibendes Kristallgepräge gaben. Dabei verschob sich der Schmelzpunkt der Schmelze derartig ungünstig, daß sie kaum in Fluß gehalten werden konnte. Die entstandenen Cerapatitformen unter dem Wirrwarr entstandener Kristallformen, wobei sich auch Monazitkristalle in großer Menge vorfanden, zu trennen, war aussichtslos. Die Versuche werden nochmals unter Benutzung anderen Tiegelmateri als aufgenommen.

Verhalten gegen Licht.

Eine Cer-Calciumphosphatschmelze, die von den Anlauffarben befreit war, lag einige Tage unter Glasschutz im Tageslicht, wobei sie gegen rosa veränderte. Als sie dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde, verfärbte sie gegen schwach violett. Eine Bestrahlung durch Radiumstrahlung erbrachte eine ähnliche Verfärbung, nur war sie noch mit einem grauen Ton vermengt. Es stellte sich heraus, daß die Lichtempfindlichkeit namentlich dann auffallend ist, wenn den Schmelzen nicht CeCl_3 , sondern CeCl_4 zugesetzt wird. Das Verhalten erinnert an die lichtempfindlichen Silikatgläser, deren Eisenfärbungen durch Cerionen überdeckt sind. Während das Cerioxyd beständiger ist, als das Ceroyd Ce_2O_3 , sind die farblosen Ce(III) -Salze beständiger, als die gelben bis roten Ce(IV) -Salze. Eine bemerkenswerte Eigenschaft weist das Ceroceroxyd C_4O_7 auf, das durch Erhitzen des Cerioxydes im Wasserstoffstrom entsteht und infolge der verschiedenen Wertigkeit seiner Cerionen (ähnlich dem schwarzen Ferroferrit), baulich begründet, blau gefärbt ist. Vierwertige Cerionen verändern stark blaue Ferroionen der Silikatgläser in nur schwach gefärbte gelbe Ferriionen, wobei gleichzeitig die Wertigkeit der Cerionen entsprechend herabgemindert wird. Die Ionenverschiebung des lichtchemischen Vorganges, der sich auch in Ultraviolett und im Gebiet der weiterhin kleinwelligeren Strahlung vollzieht, beweist wiederum deutlich, daß Ra.- und Röntgen-

Strahlen nicht bloß Molekelzertrümmerung hervorbringen¹⁾. Die Umsetzung läßt sich in der Gleichung von rechts nach links gelesen veranschaulichen:



Bei der Violettfärbung der Cergläser durch Licht wird der Wärmevorgang teilweise rückgängig gemacht; doch sind die Gläser infolge entstandener Komplexe der Ceratome verschiedener Wertigkeit blau bis violett.

Fluoreszenzen.

Bestrahlte blauviolette Cergläser erscheinen im Licht des Quecksilberbogens violett und werden im U.V. zu prächtigen blauen Fluoreszenzen angeregt. Durch Tageslicht veränderte Cerphosphat-schmelzen, die im Quecksilberbogenlicht blau erscheinen, fluoreszieren, von U.V. angeregt, rosa bis lila. Nach der Wärmebehandlung treten an den gelbveränderten Schmelzen keine Fluoreszenzen mehr auf. Diese Erscheinungen, wie auch die Fähigkeit mancher Cerbindungen zu lichtchemischen Umsetzungen, sind an den Atombau des vierwertigen Ceratomes gebunden, weil an ihm mehrere Valenzelektronen haften, die sich in weiter Entfernung vom Atominneren bewegen. In manchen Fällen können sie schon durch die sichtbaren Lichtwellen auf andere Bahnen gehoben oder aus dem Atomverband losgelöst werden. Das vierwertige Cer, ist nach den Begriffen über Wertigkeit in den dreiwertigen Formen, wie es im entfärbten Eisenglas vorliegt, ungesättigt. Ein Valenzelektron ist frei beweglich und deshalb von Lichtwellen erfaßbar. Die Lichtwirkung äußert sich durch ein, von der Strahlungsdosis abhängigen Umsetzungsgleichgewicht der Cero-Cerionenkomplexe.

13. Färbungen verschiedener Seltener Erden.

Praseodym. Versuche, Praseodym, in die Apatitmolekel einzubauen, ergaben ähnliche Verhältnisse, wie bei der Herstellung der Cerapatitkristalle. Die Trennung der Umsetzungsergebnisse bot große Schwierigkeit; außerdem entstanden bei den eingehaltenen Bedingungen nur kleine, für Bestrahlungszwecke, denen sie zugeführt werden sollten, ungeeignete Kristalle. Daß sich manche Färbungen natürlicher

¹⁾ Im allgemeinen begegnet die Entladung höherwertiger Ionen größere Schwierigkeit als bei einreihigen. Metallatomen wie, Mn (VII), Fe, Co, Ni (VIII) können nicht entladen werden. Wenn andererseits Metalloide, As (III), P (III) u. Sb (III) abspaltbar sind, so hängt es vom Anion ab, wo der Strahlungsangriff erfolgt.

Apatite auf Seltenen Erdmetallverbindungen beruhend herausstellen dürften, so werden sie angeführt.

Calciumphosphat - Calciumchlorid - Praseodymchlorid - Schmelzen neigen infolge der Zersetzbarkeit des Praseodymchlorides zu rotbraunen Färbungen, wie sie ähnlich, an verschiedenen natürlichen Apatitvorkommen anzutreffen sind. Gleiche Mengen des Cer- und Praseodymchlorides führen zu zimtbraunen Schmelzen. Praseodym-Calciumchlorid-Phosphatschmelzen verfärben sich beim Erhitzen in ähnlicher Weise, wie es beim Apatit von Renfrew zu beobachten ist. Die farbige Veränderung wird bei den Schmelzen durch PrCl_3 verursacht, das beim Erhitzen zersetzt wird. Gelbes Pr_2O_3 geht bei 300° in tiefschwarzes PrO_2 über, das bei 350° unter Sauerstoffabspaltung in braunschwarzes Praseodymo-Praseodymioxyd, Pr_7O_{11} umgesetzt wird.

Neodym ist die Ursache gelber Verfärbung der Calcium-Neodym-Phosphat-Schmelzen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Praseodym und Neodym verändert die Schmelze in der Hitze gegen gelbbraun und wird während des Abkühlungsvorganges tiefbraun. Bei Lanthan sind lichtempfindliche Umsetzungen nicht zu beobachten, weil es nur weiße Salze hat.

Zusammenfassung.

Die gleichzeitige Anwesenheit von Ferri- und Ferroionen ergibt grün getönte Apatitfärbungen, Manganionen bedingen grüne bis blaue, bei starken Sättigungen auch schwärzliche Färbungen. Rosa bis rotbraune Färbungen konnten nicht auf Manganionen zurückgeführt werden, dagegen verfärben Schmelzen mit Seltenen Erden, die zur Bildung von Apatiten führen, verschieden: Ce gelbgrün, Pr rotbraun, Nd siena, PrCe zimtbraun, PrMn graubraun. Cerphosphat-Cernitrat wie Cerchlorid-Phosphat- und Cerphosphat-Calciumchloridschmelzen sind lichtempfindlich. Als Färbungsursache liegen Cerkomplexe vor, wie sie den durch Ce(IV) entfärbten Fe(II)-Silikatgläsern von grünllicher Färbung zugrunde liegen. Violette Schlaggenwalder Apatite sind durch Wärmebehandlung entfärbbar und werden durch Bestrahlung violett oder grün. Künstlich hergestellte Apatite verändern durch Ra.-Bestrahlung schwer, was auf die doppelte Ladung der Ionen des Ca zurückführbar ist. Wärmebehandelte, rasch gekühlte Kristalle verfärben durch Ra.-Bestrahlung grau bis schwärzlich, langsam gekühlte, eisenhaltige, gelb bis bräunlich, eisenfreie, topas gelb bisrosa. Die Bestrahlung langsam gekühlter Kristalle ist tageslichtempfindlich. Vor der restlosen Entfärbung sind verschiedene Zwischentönungen u. a. rosa zu verfolgen. Die violetten Apatite von Schlaggenwald zeigen gegenüber künstlich hergestellten, bestrahlten Kristallen gemeinsame Merkmale, wie auch Unterschiede:

	Künstliche Ra-bestrahlte Apatitkristalle	natürliche violette Schlaggenwalder Apatite
β - und γ -Bestrahlung	schwieriges Anfärben infolge Fehlens eines Sensibilisators topasgelb bis rosa hellgrün	rasches Verfärben nach Wärmebehandlung gegen lichtviolett oder grün
Thermolumineszenz		a) hellgrün b) anfänglich kurz blau, anschließend hellgrün
Fluoreszenz	gelb	gelb bis rötlich gelb
Zusammensetzung	frei von Schwermetall- ionen	Mn, F, Cl fallweise Mg, S.E
Entfärbbarkeit . .	U.V. Tageslicht	Verblasen im U.V. und durch jahrelanges Einwirken des Tageslichtes
	← durch Wärme →	
Wasserstoffionen- konzentration. .	bis PH_8 bis über $8,5$	nur schwach gefärbte bis $\text{PH}_{7,5}$ bei stark verfärbten undeut- liche Reaktion
Färbungsursache . .	Ca-Atomkomplexe von geringem Widerstand	neben Ca-Atomen bei lila- farbigen bis bläulichviolet- ten auch Mn-Ionen ¹⁾

¹⁾ Der Hinweis auf MnO_4^- -Ionen ist solange nicht als Beweis anzuerkennen, als nicht auch die Absorptionsverhältnisse dafür sprechen, zumal MnIV -Ionen permanganatähnliche Färbungen ergeben können.

Untersuchungen über den Thioelaterit.

Von Bolesław Ludwik Dunicz, Lwów.

Mit 6 Abbildungen im Text.

Die Bezeichnung „Elaterit“ stammt von J. F. Hausmann, welcher mit diesem Namen die fossilen kolloidalen Kohlenwasserstoffe, die sich vom Erdwachs durch ihre Elastizität unterscheiden, umfaßt¹⁾. Mit der Bezeichnung „Thioelaterit“ habe ich, in Anbetracht eines Gehaltes von 3 % chemisch gebundenen Schwefels, ein kautschukähnliches Mineral benannt, welches makroskopisch dem Elaterit ähnelt und welches von Herrn Prof. Roman Kozłowski (Warszawa), in Bolivien bei Colquechaca im Gange „San Carlos“ der Grube La Gallofa aufgefunden wurde.

Die ersten Ergebnisse meiner Untersuchungen über den genannten Thioelaterit habe ich im XII. Bande des „Archiwum Mineralogiczne Towarzystwa Naukowego Warszawskiego“ veröffentlicht²⁾. Nach Durchführung weiterer Untersuchungen habe ich in vorliegender Arbeit alle diesbezüglichen Untersuchungsergebnisse über dieses Mineral, von welchem ich ca. 9 g zur Verfügung hatte, zusammengestellt.

Nach freundlicher Mitteilung des Herrn Prof. Kozłowski befindet sich die Grube Colquechaca in dem mittleren Teile der östlichen Kordilleren in den Bolivischen Anden (ungefähr 66° 2' westlicher Länge und 18° 44' südlicher Breite). Die dortigen Zinn-Silbererzgänge, welche schon seit lange abgebaut werden, durchstreichen ein großes Massiv von Intrusivgesteinen vom dacitischen Typus. Die dacitischen Gesteine, welche ein spättertiäres Alter aufweisen, haben den Tonschiefer, den devonischen Sandstein, sowie den auf ihm liegenden lokalen roten mezozoischen Sandstein, welcher höchstwahrscheinlich der Trias angehört, durchbrochen. Der Gang „San Carlos“ in der Grube La Gallofa, in welcher der untersuchte Thioelaterit aufgefunden wurde, durchstreicht ausschließlich den Dacit und enthält hauptsächlich ein Gemenge von Galenit, silberhaltigen Tetraedrit und Kassiterit. Die Erze

¹⁾ C. Hintze, Handb. d. Min. Bd. I, 4, II, S. 1370.

²⁾ B. L. Dunicz, „Otiolaterycie z Boliwii“.

werden von Pyrit, Markasit und Quarz begleitet. Der Thioelaterit befindet sich in der Erzmasse und ist von Pyrit, Baryt und Markasit durchwachsen. Er gehört zu den primären Mineralien, welche zu allerletzt im Gange ausgeschieden wurden. Über die Herkunft der ihn begleitenden Kohlenwasserstoffe läßt sich nichts Sicheres aussagen. Es soll jedoch bemerkt werden, daß der rote Sandstein, welcher dem in der Nähe der dacitischen Intrusion auftretenden Sandstein ähnlich ist, an einigen Orten Boliviens Einsprengungen von Asphaltoiden und Erdöl enthält. Es ist möglich, daß zwischen beiden Erscheinungen eine Beziehung besteht.

Das beschriebene Mineral hat eine braune Farbe, auf frischem Schnitt erscheint es dunkelbraun und besitzt einen pechartigen, fettigen Glanz. Auf der Oberfläche der unregelmäßigen Massen sind zahlreiche Eindrücke von Kristallen, an welche das genannte Mineral grenzte, sichtbar. Der, das Mineral bedeckende Staub, besteht aus harzigen Kügelchen. Im Dünnschliffe unter dem Mikroskop erscheint das Mineral optisch isotrop, porös und zeigt im durchscheinenden Licht eine strohgelbe Farbe. Röntgenaufnahmen, welche von Herrn Dr. A. Łastowiecki nach der Methode von Debye-Scherrer ausgeführt wurden, zeigten auch nicht eine Spur von einer kristallinen Struktur. Im ultravioletten Licht einer Quarzlampe, nach Ausscheidung der sichtbaren Strahlen, zeigt das Mineral eine gelbe Lumineszenz. Es ist gut dehnbar. Seine Dichte ist gleich der Dichte von Pyridin = 0,989. In Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Dichloräthylen und Pyridin ist es nur zur Hälfte löslich unter Zurücklassung eines im Lösungsmittel aufgequollenen Restes. Durch Aceton läßt sich aus ihm in der Siedehitze ca. 32 % einer ölig-schmierigen Substanz extrahieren, welche einen unangenehmen, nikotinartigen Geruch besitzt und deren Auflösung in Benzol eine starke Opaleszenz aufweist. Durch heißes Benzol läßt sich 16 % einer elastischen und klebrigen Substanz extrahieren. Der Rest löst sich nicht einmal in flüssigem Paraffin bei einer Temperatur von 300°. Bei 200° beginnt das Mineral sich zu zersetzen, bei ca. 295° entweichen gasförmige Produkte, welche einen schwefelwasserstoffartigen Geruch aufweisen, wobei das Mineral aufquillt. Zwischen 300° und 330° schmilzt das Mineral vollständig.

Zur Ausführung der chemischen Analyse wurde eine Probe des Minerals, welche bei der Temperatur von flüssiger Luft eingefroren wurde, im Mörtel zerkleinert und sodann im Exikator über CaCl_2 getrocknet. Eine zweimal durchgeführte Analyse ergab folgende Resultate:

	% C	% H	% Asche	% S
Analyse 1	82,37	12,30	0,86	2,93
Analyse 2	82,17	12,41	0,59	3,00

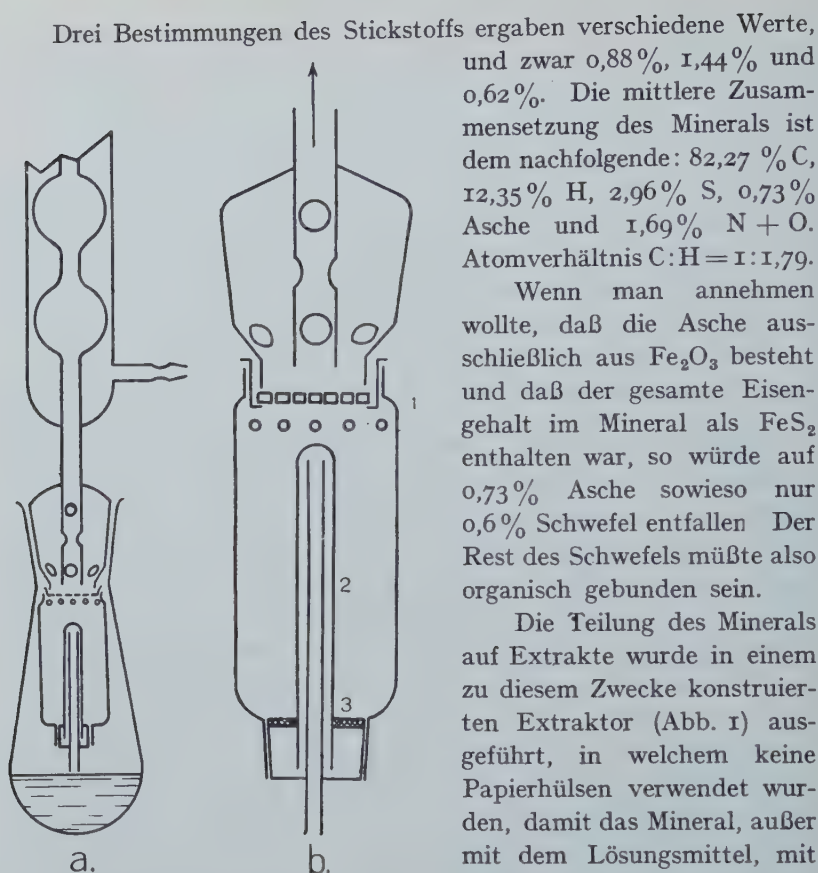


Abb. 1. Extraktor. a Extraktor, b Extraktionsgefäß. 1 Auf einen Glasring aufgelegtes Glassieb, 2 Heber, 3 Filter aus weitporiger Glasmasse.

Drei Bestimmungen des Stickstoffs ergaben verschiedene Werte, und zwar 0,88 %, 1,44 % und 0,62 %. Die mittlere Zusammensetzung des Minerals ist dem nachfolgende: 82,27 % C, 12,35 % H, 2,96 % S, 0,73 % Asche und 1,69 % N + O. Atomverhältnis C:H = 1:1,79.

Wenn man annehmen wollte, daß die Asche ausschließlich aus Fe_2O_3 besteht und daß der gesamte Eisengehalt im Mineral als FeS_2 enthalten war, so würde auf 0,73 % Asche sowieso nur 0,6 % Schwefel entfallen. Der Rest des Schwefels müßte also organisch gebunden sein.

Die Teilung des Minerals auf Extrakte wurde in einem zu diesem Zwecke konstruierten Extraktor (Abb. 1) ausgeführt, in welchem keine Papierhülsen verwendet wurden, damit das Mineral, außer mit dem Lösungsmittel, mit keiner anderen organischen Substanz in Berührung kommen könnte. Zu allen in dieser Arbeit beschriebenen Unter-

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung der Extraktionsprodukte.

	Auszug in Aceton		Auszug in Benzol		Rest	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
% C	80,66	80,42	80,46	80,28	75,14	72,33
% H	11,64	11,74	11,44	11,49	10,48	10,41
% Asche . .	nicht wägbar		nicht wägbar		6,49	9,03
% S	3,27		3,43		3,04	3,34
% N	0		0		1,63	2,28
% O berechn.	im Mittel 4,50		im Mittel 4,73		(2,5—3)	
Atomverhältnis C:H .	1:1,72		1:1,70		1:1,71	
Molekulargewicht	im Kampfer 492		im Kampfer unlöslich 472		—	

suchungen wurden nochmals kontrollierte Chemikalien „pro analysi“ von der Firma Schering-Kahlbaum angewendet. Die endgültige Trennung der Fraktionen vom Lösungsmittel wurde wegen Mangel an einer passenden Apparatur in einem von mir selbst zusammengestellten

Trockenschrank (Abb. 2) unter vermindertem Druck ausgeführt. Die angewendete Temperatur überschritt nicht 100° .

Die Übereinstimmung des Atomverhältnisses $C:H = 100:171$ in allen drei Produkten der Extraktion (s. Tabelle 1) spricht für die ursprüngliche chemische Homogenität des Minerals. Eine gewisse Differenz im Vergleich zu den Werten der chemischen Bauschanalyse des Thioelaterites (1:1,79) könnte man ⁵ der Anwesenheit von

gelöstem Wasserstoff pneumatolytischer Herkunft zuschreiben.

Die Extraktionsprodukte enthalten fast dieselben Mengen von Schwefel. Wenn dieses Element im Mineral gelöst wäre, müßte seine sämtliche Menge im Acetonauszuge zugegen sein. Da jedoch dies zutrifft, muß der Schluß gezogen werden, daß der Schwefel organisch im Mineral gebunden ist. Weiter nähert sich das Atomverhältnis des Sauerstoffes und des Schwefels im Aceton- und Benzolauszug dem Verhältnis 3:1. Dies macht die Anwesenheit in denselben von Sulfosäuren und in gewissem Maße von Sulfonen, die durch Oxydierung von Mer-

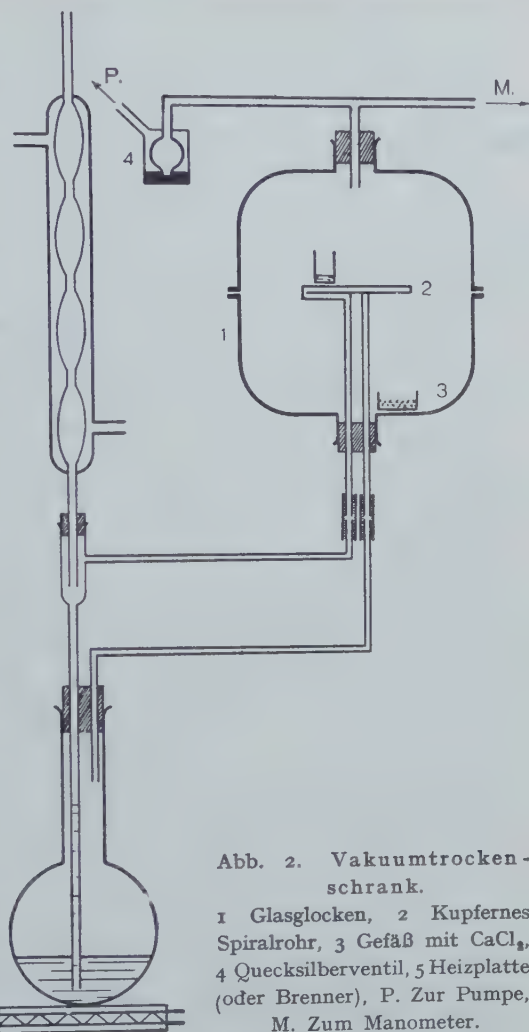


Abb. 2. Vakuumtrockenschrank.

1 Glasglocken, 2 Kupfernes Spiralarohr, 3 Gefäß mit CaCl_2 , 4 Quecksilberventil, 5 Heizplatte (oder Brenner), P. Zur Pumpe, M. Zum Manometer.

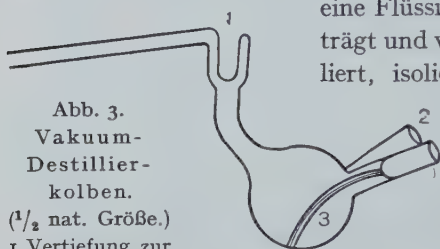
kaptanen und Thioäthern entstehen, wahrscheinlich. Dafür spricht auch ein Merkaptangeruch des Acetonauszuges.

Das Fehlen in den Auszügen des Stickstoffes sowie seine wechselnde Menge im Rest, welche begierig Luft anzieht, beweist, daß der Stickstoff sowohl im letzten Extraktionsprodukt, als auch im ursprünglichen Mineral gelöst enthalten ist.

Um die chemische Natur dieses Minerals näher kennenzulernen, untersuchte ich möglichst genau die einzelnen Fraktionen.

Durch Destillation, in der Stickstoffatmosphäre, des Acetonextraktes, welcher mit Zinkstaub vermengt wurde, in einem entsprechenden Kolben (Abb. 3) bei einem Druck von 9 mm Hg läßt sich eine Flüssigkeit, deren Menge ca. 40% beträgt und welche zwischen 180—240° destilliert, isolieren. Diese Flüssigkeit besitzt

Abb. 3.
Vakuum-
Destillier-
kolben.
($\frac{1}{2}$ nat. Größe.)
1 Vertiefung zur
Aufnahme von
Quecksilber und Thermometer, 2 Seitliche
Röhre, welche zur Einführung der Substanz
in den Kolben dient und dann zu-
geschmolzen wird, 3 Kapillare.



einen vorübergehenden charakteristischen Heringsgeruch und erinnert an Ölfractionen aus Steinöl. Die rotbraune Farbe der Lösung dieser Flüssigkeit in irgendwelchem Lösungsmittel geht bei Anwesenheit eines Gemenges von aktiver Kohle und Bleicherde in orange-gelb über. Der im

Kolben verbliebene Rest ist von schmieriger Konsistenz und weist einen Geruch von vulkanisiertem Kautschuk auf. Dieser Rest, mittels Petroläther von Zink ausgewaschen, absorbiert so stark das sichtbare Spektrum, daß seine ca. 3%ige Lösung in einer Schicht von 1 cm Dicke kaum rötlich-braun durchscheint, wobei die Anwesenheit eines entfärbenden Gemenges beinahe gar keine Schwächung dieser Lichtabsorption bewirkt. Diese Substanz wird aus einer Lösung z. B. in Benzol, durch Alkohol gänzlich ausgeschieden, aber in verändertem Zustand, da dieselbe erscheint in Lösungsmitteln, in welchen die Substanz vorher gut löslich war, unlöslich. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich auf eine Estrifikation zurückzuführen.

In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse der chemischen Analyse dieser Produkte zusammengestellt.

Da das Verhältnis $C:H = 1:1,73$ im Destillat und $1:1,67$ im Rest wenig vom Verhältnis $C:H = 1:1,72$ (im Acetonextrakte) des Ausgangsmaterials abweicht, muß ausgeschlossen werden, daß das Mineral aliphatische Kohlenwasserstoffe enthalte. Wie aus den Analysen ersichtlich ist und was man schließlich voraussehen konnte, wird durch Destillation nur eine Trennung des Extraktes, was mit einer geringen

Tabelle 2.

	Destillat		Rest	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2
% C	85,25	85,36	78,94	79,25
% H	12,37	12,50	11,16	10,96
% S	1,42		3,92	
Atomverhältnis C:H	1:1,73		1:1,67	
Molekulargewicht in Kampfer	386	378	720 ¹⁾	702 ¹⁾

Reduktion des Destillationsproduktes auf Kosten einer nicht bedeutenden Oxydation des Restes verbunden ist, erreicht. Somit ist auch die Menge des Schwefels im Destillat eine geringere.

Die chemische Zusammensetzung des Benzolextraktionsproduktes, welches in seinen Eigenschaften dem Extraktionsrest ähnlich ist, ist auch ein Beweis eines genetischen Zusammenhanges aller Fraktionen des Minerals.

Durch Reduktion mit Phosphor und Jodwasserstoff des Benzolextraktes und des Restes bei einer Temperatur 250° in einer geräumigen Röhre, gelangt man zu Produkten, welche nicht nur dem Anschein nach, sondern auch in der chemischen Zusammensetzung untereinander vollkommen ähnlich sind, wie man aus dem Vergleich der Analysenwerte in der Tabelle 3 ersieht.

Tabelle 3.

	Redukat des Benzolextraktes	Redukat des Extraktionsrestes
% C	81,88	81,53 ²⁾
% H	12,57	12,47 ²⁾
% P, welches von adsorbier- ten Phosphorverbindungen stammt	1,46	1,10
Molekulargewicht in Kampfer	1365 1245	1080 1120
Atomverhältnis C:H	1:1,82	1:1,82

Die erhaltenen Produkte waren gelb gefärbt und waren gut löslich in Petroläther und in Benzol. Ihr Schmelzpunkt schwankte, infolge ihres kolloidalen Charakters, zwischen 60—80°.

¹⁾ Der Rest enthielt ca. 10 % zerstäubten Zinkes bzw. Zinkoxydes. Dementsprechend müßte das gefundene Molekulargewicht um 10 % kleiner angenommen werden.

²⁾ Mittelwert aus zwei Analysen.

Daß das Molekulargewicht des Redukates des Benzolextraktes etwas größer erscheint, als das des Redukates des Extraktionsrestes, ist darauf zurückzuführen, daß das erstere von Spuren von Alkohol und Benzol (welche ich zur Reinigung dieser Substanzen verwendete), im Hochvakuum befreit wurde. Das Molekulargewicht des Reduktionsproduktes des Benzolextraktes entspricht somit auch dem in meiner früheren Arbeit¹⁾ theoretisch berechneten = 1243 des Reduktionsproduktes des Extraktionsrestes.

Zwecks Feststellung der Anwesenheit von doppelten Bindungen vom Olefincharakter zwischen den Kohlenstoffatomen, unterzog ich den Extraktionsrest sowie den Benzolextrakt einer Bromierung in einer Buddeschen Lösung (6 ccm Brom in 1000 ccm Chloroform). Durch 24stündige Einwirkung des Broms im Dunkel bei einer Temperatur von 0° wurde der Extraktionsrest fast vollständig gelöst (der Benzolextrakt ist in Chloroform löslich). Die erhaltenen Bromierungspunkte lassen sich aus dieser Lösung durch Alkohol in Form von festen, elastischen, quasi hygroskopischen Substanzen, welche an Zelluloid ernnerten, ausfällen. Diese Substanzen waren von dunkelbrauner Farbe, welche mit Erhöhung der Temperatur dunkler wurde, wobei die Elastizität der Substanzen infolge einer fortschreitenden Anreicherung von Kohlenwasserstoff wuchs. In Bezug auf Löslichkeit und Quellvermögen ähnelten dieselben dem Extraktionsrest.

Das Resultat der Bromierung ist in großem Maße abhängig von der Temperatur, in welcher die Bromierungsprodukte aufbewahrt werden. Wenn nach dem Bromierungsprozesse und nach Ausfällung durch Alkohol das Bromierungsprodukt bei erhöhter Temperatur (bis 50°) in einem Trockenschrank unter vermindertem Druck (s. Abb. 2) getrocknet wird, erweist seine chemische Analyse eine geringere Menge von Brom, als sie in dem, bei Zimmertemperatur getrockneten Produkte enthalten ist. Es ändert sich auch das Verhältnis C:H. Außerdem ändert sich — ohne Einfluß der Temperatur — das Quellvermögen, weil sich die Bromierungsprodukte sehr schnell polymerisieren, so daß höchstens nach zweitägiger Aufbewahrung der Substanzen außerhalb des Lösungsmittels dieselben sich nicht mehr lösen, sondern nur in Lösungsmitteln, in welchen sie vorher gut löslich waren wie Chloroform, Benzol u. a. ä., quellen.

Der Vergleich der Analysenwerte des Produktes 3 mit den Produkten 1 und 2 in der Tabelle 4, weist auf eine große Abhängigkeit der Zusammensetzung der Bromierungsprodukte von der Temperatur. Die angewendete Zeit der Bromierung sowie die Art der Reinigung der Produkte haben jedoch keinen Einfluß auf ihre Zusammensetzung.

¹⁾ 1. c.

Tabelle 4.

		% Asche	% C	% H	% Br	% S	% O	C:H
1.	Der durch 24 Std. bromierte Extraktionsrest, welcher bei Zimmertemperatur unter vermindertem Druck (ca. 12 mm Hg) getrocknet wurde	2,32	64,10	9,13	18,84	2,32	3,48	1:1,70
2.	Der durch 60 Std. bromierte Extraktionsrest, welcher nach Ausfällung durch Alkohol zum zweitenmal gelöst und abermals ausgefällt und nachher im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wurde.	—	63,02	9,08	18,72	1,42	7,76	1:1,72
3.	Der durch 24 Std. bromierte Extraktionsrest, welcher mit Alkohol ausgefällt und bei 50° getrocknet wurde, und zwar a) im Vakuumtrockenschrank (p = ca. 20 mm Hg)	0,61	70,79	9,92	13,18	1,76	3,75	1:1,67
	b) im Hochvakuum	0,19	71,22	9,92				1:1,66
4.	Das Bromierungsprodukt des Benzolextraktes, welches auf ähnliche Weise, wie das Produkt 3 erhalten und bei 50° getrocknet wurde, und zwar							
	a) im Vakuumtrockenschrank	—	69,39	9,52	16,41	1,86	2,82	1:1,63
	b) im Hochvakuum	—	71,29	9,71				1:1,62

Obwohl, wegen Erschöpfung der Substanz der Versuch nicht wiederholt werden konnte, läßt sich der analogische Schluß ziehen, daß in dem Bromierungsprodukte des Benzolextraktes infolge Temperaturerhöhung auch Abspaltung des Bromwasserstoffes sowie Dehydrogenisation eintreten müßte.

Das Verhältnis C:H:Br:S:O in dem ersten Produkt (Tabelle 4) erweist sich wie 90 C:152 H:4 Br:1 S:4 O, im zweiten Produkt wie 90 C:154 H:4 Br:1 S:8 O. Der Unterschied zwischen beiden Produkten besteht darin, daß in dem zweiten Produkt eine doppelt so große Menge von Sauerstoffatomen, welche auf 90 Kohlenstoffatome entfallen, sowie eine verhältnismäßig etwas größere Menge von Wasserstoffatomen enthalten ist. Es könnte dies vielleicht durch die ver-

schiedenen Bedingungen, in welchen die Bromierung ausgeführt wurde, erklärt werden. Jedenfalls ist das Verhältnis C:Br unverändert.

Die Reduktion und die Bromierung des Extraktionsrestes erlaubt den Schluß zu ziehen, daß diese Substanz in dem Minerale Komplexe durchschnittlich $-(S-C_{90}H_{154}O)_x-$ bildete. Während der Extraktion bei Luftzutritt wandelten sich dieselben in Sulfone des Typus $-(SO_2C_{90}H_{154}O)_x-$ um, welche nach 24stündigem Bromieren ein Produkt von der Zusammensetzung $-(SO_2C_{90}H_{152}O_2Br_4)_x-$ [bzw. nach einer 60stündigen Bromierung ein Produkt von der Zusammensetzung $-(SO_2C_{90}H_{149}(OH)_5OBr_4)_x-$] ergaben.

Der, durch Reduktion des Extraktionsrestes erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{90}H_{164}$ stimmt sowohl in Bezug auf die Zusammensetzung als auch auf das Molekulargewicht mit den angeführten Formeln überein. Der theoretischen Formel $C_{90}H_{162}$ sollte ein Molekulargewicht = 1243 (l. c.) entsprechen. Dieser Kohlenwasserstoff müßte aus 10 Ringen bestehen. Der Sauerstoff in der ersten Formel $-(S-C_{90}H_{154}O)_x-$ ist also nicht in der Gruppe $-OH$ enthalten, sondern bildet im ersten und zweiten Komplex die Gruppen $\equiv C-O-C\equiv$ oder $\pm C=O$, im Bromierungsprodukte aber nur $=C=O$.

Interessant ist das Resultat der Reduktion der Bromierungsprodukte. Durch Reduktion dieser Produkte (mit Phosphor und Jodwasserstoff) entstehen schwammige Körper, welche in Bezug auf ihre Festigkeit gummiähnlich erscheinen. Da dieselben bei der Temperatur, in welcher sich die Reduktion abspielt (ca. 250°), nicht schmelzen, behalten sie die äußere Gestalt der Bromierungsprodukte. Um diese Substanzen in möglichst reinem Zustande zu erhalten, müssen dieselben nach Reduktion und Auswaschung mit Wasser solange mit der zur Hälfte verdünnten Salzsäure (1,19), welche von Zeit zu Zeit gewechselt wird, behandelt werden, bis sie die dunkelbraune Farbe verlieren und gleichmäßig gelb werden (Brom, Jod sowie Phosphorverbindungen gehen in die Salzsäure über). Nach der weiteren Auswaschung mit Wasser und Alkohol werden dann die Substanzen einigemal einer Extraktion, abwechselnd in Alkohol und Benzol, unterworfen. Das, auf diese Weise, gut gereinigte Produkt besteht dann aus einer beinahe weißen Substanz.

In der nachfolgenden Tabelle 5 sind die Prozentzahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff in den Reduktionsprodukten der Substanzen 2, 3a und 4a, welche in der Tabelle 4 besprochen wurden, zusammengestellt. Übersichtshalber wurde $\%H + \%C = 100$ angenommen, da die Substanzen, trotz sorgfältiger Maßregeln, noch mit gewissen Phosphorverbindungen ($P = \text{max. } 1,5\%$) und mit Jod bzw. Brom ($\text{max. } 1\%$) verunreinigt sind.

Tabelle 5.

Die Substanzen 2, 3a und 4a (s. Tab. 3) nach der Reduktion.

	Substanz 2	Substanz 3a	Substanz 4a
% C.	87,33	86,94	87,11
% H	12,67	13,06	12,89
Atomverhältnis C:H	1:1,76 oder 90:158	1:1,78 oder 90:160	1:1,76 oder 90:158

Diese Reduktionsprodukte entsprechen in Bezug auf Quellfähigkeit, Elastizität und Löslichkeit vollkommen dem Extraktionsreste des Minerals. Es ist dabei charakteristisch, daß diese Produkte um vier Wasserstoffatome auf 90 Kohlenstoffatome weniger enthalten als das Reduktionsprodukt des Extraktionsrestes, was gerade der Zahl der Bromatome, welche auf die genannte Kohlenstoffatomanzahl addiert wurden, entspricht. Wahrscheinlich sind die Bedingungen, unter welchen sich die Reduktion abspielt, ungünstig, um eine Ersetzung von

Tabelle I.

Vergleich der chemischen Zusammensetzung von Thioelaterit und den ihm am meisten ähnlichen Abarten des Elaterites¹⁾.

	% C	% H	% O	% N	% S	C:H	analysiert von
1. Elaterit aus der Galenitgrube in Odin bei Castleton in Derbyshire	85,47	13,26	—	—	—	1:1,84	J. W. Johnston Phil. Mag. 13, 22 (1838)
2. „	82,8	11,9	4,92	0,11	0,25	1:1,71	E. Macadam, Min. Mag. 8, 133 (1889)
3. „	83,6	11,2	4,78	0,17	0,24	1:1,59	„
4. Elaterit aus Dingwall in Roßshire .	81,19	13,37	4,45	0,13	0,86 von FeS ₂	1:1,96	„
1. Thioelaterit aus der Grube La Gallofa in Colquechaca (Bolivien) im ursprünglichen Zustande	82,27	12,35	—	1,69	2,96	1:1,79	—
2. Extrakte u. Rest	—	—	—	—	—	1:1,71	—

¹⁾ Nach C. Doelter und H. Leitmeier, Handb. d. Mineralchem. Bd. IV, T. 3, 831—833, Dresden und Leipzig 1931 und C. Hintze, l. c.

Tabelle II.
Einige Kennzeichen von Thioelaterit und Elateriten¹⁾.

	Elaterit	Thioelaterit
Farbe	braun bis dunkelbraun Dunkelgrün. Schwarz	braun
Glanz	pechartig	matt. Auf frischem Schnitt pechartig-fettig
Härte	Manche Abarten sind weich und elastisch, andere sind hart und brüchig	weich und elastisch wie Kautschuk
Dichte	0,8—1,233	0,989
Schmelz- temperatur	Die in der Tabelle I ange- führte Varietät 4 schmilzt bei ca. 140°	Von ca. 200° angefangen zersetzbar. Zwischen 300 bis 330° vollkommen schmelzbar
Löslichkeit	Teilweise in Äther und Al- kohol löslich. Zur Hälfte löslich in Chloroform	Die Löslichkeit ist ähnlich wie bei den Elateriten. Der Extraktionsrest ist in Paraffin, welches auf 300° erhitzt wurde ⁺ voll- kommen unlöslich
Andere Merk- male	Die Ätherauszüge haben im durchfallenden Licht eine rotbraune, im auffallen- den Licht dagegen eine dunkelgrüne Farbe Dünne Schichten sind op- tisch isotrop Durch heiße konzentrierte Salpetersäure werden manche Abarten ange- griffen, andere dagegen nicht	Die Lösung in Benzol des Azetonextraktes opali- siert ähnlich wie bei Ela- terit. Außerdem zeigt das Mineral, wie auch die einzelnen Fraktionen eine deutliche Lumineszenz von gelb bis gelbbraun Ebenso wie bei Elaterit Die Einwirkung von Sal- petersäure ist unmerklich

Brom durch Wasserstoff zu erreichen. Es kommt vielmehr zu einer Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen, welche Brom verloren haben.

Ich glaube, daß man auf Grund der Bromierung und Reduktion der Bromierungsprodukte eine Klassifikation von Mineralien dieser Art durchführen könnte.

Der Thioelaterit besitzt eine Reihe von Eigenschaften, durch welche er sich sowohl von Pflanzenkautschuk als auch von bekannten fossilen Kautschukarten mit den Elateriten an der Spitze, unter-
scheidet. Am besten zeigen dies die Vergleichstabellen I, II und III.

¹⁾ Wie bei der Tabelle I.

Tabelle III.

Vergleich von Thioelaterit mit pflanzlichem Kautschuk in bezug auf die chemische Zusammensetzung.

	Pflanzlicher Kautschuk ¹⁾	Thioelaterit ²⁾
Atomverhältnis C:H	1:1,6	1:1,71
Atomverhältnis C:H nach der Reduktion	1:2	1:1,82
Atomverhältnis C:Br im Bromierungsprodukte	2,5:1	22,5:1
Eigenschaften des Bromierungsproduktes	Eine Temperatur von 40° verursacht keine Verminderung von Bromgehalt. Das Produkt unterliegt keiner Polymerisation zu einer in Benzol und Chloroform unlöslichen Substanz.	Bei 50° verliert das Produkt teilweise Brom. Außerdem polymerisiert sich dasselbe, unabhängig von der Temperatur, und bildet eine Substanz, welche ohne Zersetzung in keinem Lösungsmittel löslich ist.

Von den beigegeführten Photogrammen stellt das erste das untersuchte Mineral vor. Das zweite und dritte Photogramm gibt eine

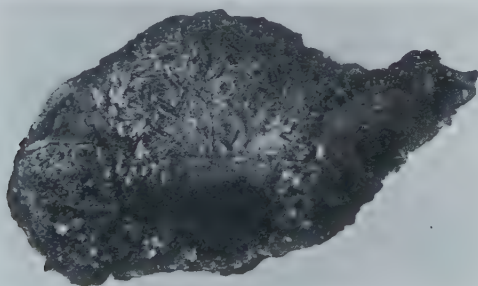


Abb. 4. Das Mineral.

Vorstellung von der Art der Quellung des Extraktionsrestes (a) sowie des Redukates des Bromierungsproduktes dieses Restes (b) in Benzol.

¹⁾ Nach K. Memmler, Handb. der Kautschukwissenschaft, Leipzig 1930.

²⁾ Die in dieser Kolonne angegebenen Werte beziehen sich auf den Extraktionsrest, welcher ca. 50 % der ursprünglichen Mineralsubstanz darstellt.

Im Zusammenhang mit der Lektüre H. Staudingers „Die Hochmolekularen organischen Verbindungen“ (Berlin 1932) sowie auf Grund eigener Beobachtungen könnte man zu gewissen Schlüssen in Bezug auf die chemische Konstitution des genannten Minerals gelangen. Den Extraktionsrest möchte ich für eine Substanz halten, welche aus geräumigen dreidimensionalen Molekülen aufgebaut ist, deren Oberfläche im Verhältnis zu ihren Ausmaßen viel zu klein ist, als daß eine genügende Solvatation durch die Moleküle des Lösungsmittels erfolgen könnte, um die Substanz in Lösung zu überführen. Substanzen dieser Art entstehen öfters, bei gewissen chemischen Prozessen, durch Vereinigung von Molekülen von länglichen Ausmaßen. Wenn die Vereini-

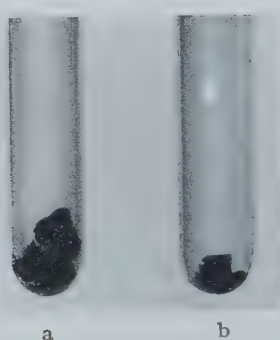


Abb. 5. Die Substanzen vor der Quellung.

a Extraktionsrest, b Reduktat des Bromierungsproduktes des Extraktionsrestes.

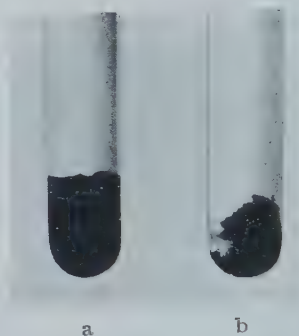


Abb. 6. Die Substanzen nach der Quellung in Benzol.

gung an wenigen Stellen erfolgt ist, können die Moleküle des Lösungsmittels noch in die Substanz dringen und Quellung verursachen. Dies findet eben statt bei dem Extraktionsreste des genannten Minerals. Außerdem könnte man schließen, daß die kolloidalen Substanzen des Benzolextraktes, sowie die Bromierungsprodukte dieses Extraktes und des Extraktionsrestes, eine faserige Molekularstruktur besitzen, da sogar ca. 1%ige Lösungen dieser Substanzen durch gläserne Filter 1 G 4 (Schott u. Gen., Jena) überhaupt nicht durchlaufen, oder nur so langsam, daß in dem Druckkolben das Lösungsmittel eher verdampft, bevor neue Portionen der Lösung hinzukommen. Dies bewirkt eine Verstopfung dieser Filter. Durch Glasfilter 1 G 3 gehen die Lösungen zwar durch, aber viel langsamer, als wenn das Lösungsmittel selbst durchgehen würde, was eben für derartige kolloidale Substanzen charakteristisch ist.

Im Thioelaterit, wie man aus dem Ergebnis der Reduktion schließen kann, entfällt auf ca. 10 Kohlenstoffatome ein Ring. Die mittels

Bleioxyd in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei einer Temperatur zwischen 200—350° durchgeführte Oxydation des Extraktionsrestes beweist, daß diese Ringe entweder sechsgliedrig sind oder in solche leicht übergehen. Das Verhältniß von C:H im Oxydationsprodukt betrug 1:1,27. Dieses Produkt ergab nach der Reduktion eine Substanz, welche dem Produkte aus der Reduktion des Extraktionsrestes ähnlich ist. Nähere Angaben darüber führe ich nicht an, in Anbetracht des eher qualitativen Charakters dieser Untersuchungen, infolge Erschöpfung des Materials.

Zusammenfassung.

Der Verfasser bespricht die Ergebnisse seiner Untersuchungen über ein kautschukähnliches Mineral aus Bolivien, welches vom Verfasser „Thioelaterit“ benannt wurde.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Destillationsprodukte des Acetonextraktes dieses Minerals, wie auch der Reduktionsprodukte des Benzolextraktes und Extraktionsrestes sowie ihrer Bromierungsprodukte weisen auf eine ursprüngliche chemische Homogenität des Minerals.

Der Verfasser glaubt, daß auf Grund der Ergebnisse einer Reduktion der Bromierungsprodukte, eine natürliche Klassifikation von derartigen kautschukähnlichen Mineralsubstanzen durchgeführt werden könnte.

In Vergleichstabellen wurden die Eigenschaften des Thioelaterites mit solchen der Elaterite und des pflanzlichen Kautschuks zusammengestellt.

Auf Grund seiner Untersuchungen kommt der Verfasser zu gewissen Schlüssen betreffs der chemischen Konstitution der Komponenten des untersuchten Minerals.

Für die freundliche Überlassung des Minerals zu meinen Untersuchungen spreche ich an dieser Stelle dem Herrn Prof. Roman Kozłowski meinen innigsten Dank aus.

Die Untersuchungen führte ich im Kristallographischen Institut der Jan Kazimierz Universität in Lwów während der Leitung des Herrn Prof. Z. Weyberg aus, zu dem ich stets ergebenste Dankbarkeit hege.

Gleichzeitig danke ich höflich dem Herrn Dr. H. Piotrowski für seine freundlichen Anmerkungen.

Skala zum Bestimmen der Brechungsexponenten geschmolzener organischer Substanzen.

Von L. Kofler und H. Rueß.

Linck und Koehler (1) beschrieben vor einigen Jahren in dieser Zeitschrift eine Skala von Glaspulvern, die dazu dient, die Brechungsexponenten der bei der Einbettungsmethode verwendeten Flüssigkeiten annähernd zu ermitteln, wenn kein Refraktometer zur Verfügung steht. Die Skala besteht aus 16 Glaspulvern mit Brechungsexponenten, die zwischen 1,4339 und 1,8052 liegen, so daß eine Glasorte von der anderen sich um durchschnittlich 0,02 unterscheidet.

Diese Skala läßt sich auch dazu benutzen, unter dem Mikroskop die Brechungsexponenten der Schmelzen organischer Substanzen zu bestimmen. Man bringt auf einen Objektträger eine kleine Menge der organischen Substanz, mischt darunter eine noch kleinere Menge Glaspulver, bedeckt mit einem Deckglas und erhitzt auf einem Mikroschmelzpunktapparat unter dem Mikroskop. Zuerst bestimmt man den Mikroschmelzpunkt (2) und anschließend daran durch Vergleich mit den Glaspulvern den Brechungsexponenten der Schmelze. Durch die Erhöhung der Temperatur über den Schmelzpunkt hinaus kann man den Brechungsexponenten nicht nur annähernd als zwischen zwei Glaspulvern liegend, sondern genau bestimmen. Diese Möglichkeit verdanken wir der bekannten Erscheinung, daß der Brechungsindex der Schmelzen beim Erwärmen abnimmt, während der der Gläser praktisch unverändert bleibt. Dadurch ist es möglich, auf dem Mikroschmelzpunktapparat die Temperatur zu ermitteln, bei der die Schmelze einen bestimmten Brechungsexponenten aufweist. Über dieses neue Hilfsmittel zur Kennzeichnung und zum Erkennen organischer Substanzen wurde vor kurzem berichtet (L. Kofler) (3).

Der Abstand von durchschnittlich 0,02 im Brechungsexponenten der einzelnen Gläser erwies sich für viele Substanzen als zu groß. Denn um Gleichheit des Brechungsexponenten von Glas und Schmelze zu erreichen, mußten wir nicht selten um 50 oder noch mehr Grade über den Schmelzpunkt erhitzen. Dabei zersetzen oder verflüchtigen sich manche organische Substanzen. Aus diesem Grunde trachteten wir für unsere Zwecke eine neue Skala zusammenzustellen, was uns durch

die freundliche Beratung von Herrn Geheimrat Linck und das Entgegenkommen des Jenaer Glaswerkes Schott u. Gen. ermöglicht wurde. Die Skala setzt sich aus 24 Pulvern mit folgenden Brechungsexponenten zusammen, deren Abstand durchschnittlich 0,01 beträgt.

1,4339	1,4937	1,5502	1,6128
1,4450	1,5000	1,5609	1,6229
1,4584	1,5101	1,5700	1,6346
1,4655	1,5203	1,5794	1,6482
1,4713	1,5301	1,5898	1,6593
1,4791	1,5400	1,6010	1,6718

Alle diese Pulver bestehen aus Glas, nur das von 1,4339 besteht, so wie in der Skala von Linck und Koehler, aus Flußspat und das vom Brechungsexponenten 1,4583 besteht aus Quarzglas. Gläser mit niedrigerem Brechungsexponenten sind nicht erhältlich; andere Substanzen mit etwas niedrigerem Brechungsexponenten als der des Flußspates mit den notwendigen physikalischen Eigenschaften waren bisher nicht aufzufinden. Nach derartigen Substanzen suchten wir deshalb, weil die Schmelzen einiger weniger Substanzen einen niedrigeren Brechungsexponenten als 1,4339 aufweisen. Im Bereich der höheren Exponenten ist die Skala völlig ausreichend; wir beobachteten niemals Brechungsexponenten höher als 1,6593. Wir beschließen daher die Skala, um sie nicht zu umfangreich zu gestalten, an diesem Ende mit einem Glas vom Werte 1,6718.

Über die genauere Durchführung der Methodik und ihre Anwendung wird an anderer Stelle ausführlich berichtet. Die neue Skala ist bei der Firma Wagner u. Munz, München 2 NW, Karlstraße 43 erhältlich.

Literaturverzeichnis.

1. G. Linck u. E. Koehler, *Chemie der Erde* 4, 458 (1930). — 2. L. u. A. Kofler, *Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie*. Verlag E. Haim u. Co., Wien u. Leipzig 1936. — 3. L. Kofler, *Mikrochemie*, 22, 241 (1937).

Innsbruck, Pharmakognostisches Institut der Universität, im Februar 1938.

Die gesetzmäßigen Zusammenhänge und Anomalien in der Vesuviangruppe und einigen anderen Kalksilikaten. *)

Von Rudolf Gädeke, Halle.

Mit 14 Abbildungen im Text.

Inhaltsübersicht.

A. Einleitung: 1. Ziel und Zweck der Untersuchungen. — 2. Physikalische Untersuchungsmethoden. — 3. Chemische Untersuchungsmethoden.

B. Hauptteil: I. Die gesetzmäßigen Zusammenhänge: 1. Die optisch normalen Vesuviane. — a) Isomorphie: Aluminium—dreiwertiges Eisen. b) Isomorphie: Silizium—Titan. c) Isomorphie: Wasser—Fluor. d) Isomorphien: Magnesium—zweiwertiges Eisen, Eisen—Mangan, Calcium—Mangan, Calcium—Natrium. e) Formulierung. f) Dichte und Chemismus. — 2. Gesetzmäßigkeiten in der Prehnitgruppe. — 3. Gesetzmäßigkeiten in der Axinitgruppe. — II. Die optischen Anomalien in der Vesuviangruppe. — 1. Wechsel im optischen Charakter. — 2. Änderung des Achsenwinkels. — 3. Anomalien der Interferenzfarben. —

C. Schluß: Die Bildungsabfolgen der Kalksilikate. — D. Schrifttum.

A. Einleitung.

1. Ziel und Zweck der Untersuchungen.

In zweifacher Hinsicht erschien eine Bearbeitung der Vesuviane lohnend und notwendig. In der Untersuchung von Otto [48] über die Rolle des Mangans in den Silikaten konnten in bezug auf die Vesuviane die Austauschreaktionen Calcium-Mangan und Eisen-Mangan nicht so genau geklärt werden, weil die erforderlichen optischen Unterlagen bei der Auswertung für die Zusammenhänge nicht vorhanden waren. Ein gleicher Mangel stellte sich bei einer Bearbeitung der Titan- und Zirkonsilikate durch W. Kunitz [39] heraus; auch hier fehlten in den Mischungsgliedern der Vesuviane die zugehörigen physikalisch-optischen Bestimmungen. Wenn nun solche Zusammenhänge in der Vesuviangruppe bisher nicht aufgefunden worden sind und seit den eingehenden Untersuchungen von Brauns [5], Klein [36] und Hlawatsch [30],

*) Erschienen als Dissertation der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Martin Luther-Universität Halle-Wittenberg.

die die Vesuviane um die Jahrhundertwende so bekannt gemacht haben, keine größeren Arbeiten mehr erschienen sind, so dürften hierfür im wesentlichen zwei Gründe maßgebend gewesen sein: Einmal sind die Abweichungen im Chemismus infolge der mannigfachen und vielseitigen isomorphen Beziehungen in dieser Gruppe besonders häufig, zum anderen aber finden sich Unregelmäßigkeiten in optischer Hinsicht nicht weniger zahlreich vor. Die Untersuchungen versprachen erst einigen Erfolg, nachdem durch die Arbeiten von Borgström, Jakob, Winchell, Sundius, Kunitz in zahlreichen Mineralgruppen die Isomorphiebeziehungen in einen Zusammenhang mit den physikalischen und optischen Verhältnissen gebracht waren, und es sich weiter gezeigt hatte, daß viele erkannte Gesetzmäßigkeiten in den verschiedensten Mineralgruppen oft in gleicher Weise wiederkehrten. In Anlehnung an diese Ergebnisse wurde an die Untersuchungen herantreten. Es war dies um so wichtiger, als das Untersuchungsmaterial nicht in der erforderlichen Vollständigkeit beschafft werden konnte. Durch Sammlung des in der Literatur sich recht verstreut vorfindenden Materials wurde versucht, auch diesen Mangel möglichst auszugleichen. Endlich wurde zur Ergänzung und Nachprüfung im Laufe der Untersuchungen noch einige weitere kalkhaltige Silikate, die Axinite und Prehnite, in die Arbeit mit einbezogen.

Für die Stellung des Themas und die wertvollen Anregungen bei der Durchführung meiner Arbeit spreche ich Herrn Dozenten Dr. W. Kunitz meinen wärmsten Dank aus. In gleicher Weise danke ich Herrn Prof. Dr. von Wolff für die Überlassung des notwendigen Analysenmaterials aus den Sammlungen des Mineralogischen Instituts und Herrn Dr. Otto für die freundlichen Unterstützungen bei meinen Untersuchungen. Weiteres Material erhielt ich von Herrn Dr. Fromme Magdeburg, der mir bereitwilligst eine Probe des von ihm analysierten sehr manganreichen Axinites aus dem Radautal zur Verfügung stellte, wofür ich hier meinen Dank ausspreche.

2. Physikalische Untersuchungsmethoden.

Die Auswahl der für die Untersuchung in Betracht kommenden Vesuviane, Axinite und Prehnite wurde nach einer eingehenden mikroskopischen Vorprüfung getroffen, die nicht nur wertvolle Hinweise lieferte, sondern zugleich die Durchführung einer Reihe wichtiger Messungen gestattete. So ließen Dickschliffe, die bei den Vesuvianen | c zur Feststellung von optischen Anomalien angefertigt werden mußten, zugleich eine Bestimmung des optischen Charakters und der Größe des Achsenwinkels zu. Wenn die Schliffe dann durch weiteres Abschleifen auf die erforderliche Feinheit gebracht waren, gestatteten sie gleichzeitig noch eine Messung der Brechungsindizes und der Doppelbrechung, und so brauchte für die Bestimmung der Licht- und Doppel-

brechung nur ein weiterer Dünnschliff in Richtung längs der c-Achse hergestellt werden.

Weit schwieriger gestaltete sich die Bestimmung der optischen Konstanten bei den triklinen Axiniten. Einen Anhalt bot hier die Angabe von Des Cloiseaux [8], daß der Austritt der ersten Mittellinie etwa senkrecht zur Pyramidenfläche 111 erfolgt. Diese Fläche ist der Lage nach durch die Prismen 110 und $1\bar{1}0$ und das Doma 201 , mit denen sie die Winkel $30^{\circ}33'$, $49^{\circ}25'$ bzw. $16^{\circ}7'$ bildet, gegeben. Die beobachteten geringen Abweichungen der Mittellinie von der Schliffformalen lassen sich hierbei um so eher für die Bestimmung der Lichtbrechung hinnehmen, als die Doppelbrechung schwach ist, und bei der Auswertung die Lichtbrechung auch nur als Mittelwert in Rechnung gestellt wurde.

Bei den Prehniten wurden die Messungen auf den Längsrichtungen der Faserachsen mit etwa der gleichen Genauigkeit ausgeführt.

Die Messungen wurden bei den Vesuvianen infolge der Anomalien mit besonderer Sorgfalt vorgenommen. Hierzu wurden zur genaueren Bestimmung der Doppelbrechung und der Dispersion, die für die Aufklärung der Anomalien sich als wichtig erwiesen, an mehreren Vesuvianen außer den Schliffen noch Prismen c angefertigt. Bei den Vesuvianen wurde übrigens von dem Dickeffekt¹⁾ Gebrauch gemacht. Die auftretenden gelben und blauen Linien, auf die schon W. Kunitz gelegentlich der Untersuchung der Hornblenden [38] hingewiesen hat, geben geringe Unterschiede in der Lichtbrechung häufig genauer wieder als die Beckesche Linie, zumal dann, wenn man die Temperaturen der Einbettungsflüssigkeiten dabei variiert. Die Dispersionsmessungen wurden bei Lithium-, Natrium- und Thalliumlicht durchgeführt.

3. Chemische Untersuchungsmethoden.

Die mikroskopische Vorprüfung zeigte, daß die Kristalle, so einheitlich sie auch dem bloßen Auge erschienen, oft noch randliche Beimischungen, z. T. auch Einschlüsse von anderen Kalksilikaten und Karbonaten enthielten. Sie wurden daher vor der chemischen Analyse in Pulverform einer Reinigung mittels der Zentrifuge unterzogen. Auf diese Weise erhielt man mit den auf bestimmte Dichten eingestellten schweren Flüssigkeiten zugleich Mineralfraktionen, die in genau abgestuften, etwa in der dritten Dezimale abweichenden Dichteintervallen lagen, und somit eine exakte Ermittlung des spezifischen Gewichts des zur chemischen Untersuchung gelangenden Mineralpulvers zuließen.

¹⁾ Marshall, *Mineralogical Methods for the Study of Silts and Clays*, Z. f. Krist. 90, 8 (1935).

Der allgemeine Gang der chemischen Analyse von Vesuvianen, Axiniten und Prehniten hielt sich im wesentlichen an die Angaben über Silikatanalyse von Biltz, Dittler, Hillebrand und Treadwell. Abweichend davon wurden die neuen Methoden mit organischen Fällungsmitteln mehr bevorzugt; so wurde Magnesium mit Oxychinolin [2] gefällt — damit zugleich auf Beryllium geprüft — und das Eisen vom Mangan mit Hexamin [55] abgetrennt. Abweichend von bisherigen Angaben bezüglich der kolorimetrischen Manganbestimmung ließ sich die Aufoxydation mit Persulfat erst in Gegenwart geringer Mengen Phosphorsäure gut durchführen, wobei die Genauigkeit noch gesteigert wurde. Auf die genaue Ermittlung des Wasser- und Fluorgehaltes wurde besonderer Wert gelegt. Die Bestimmung des Wassers nach dem abgeänderten direkten Verfahren von Sipöcz wird im hiesigen Institut mit großer Genauigkeit auch bei kleinen Gehalten durchgeführt. Da bei geringen Fluormengen das alte Berezeliussche Verfahren nicht mehr exakt genug ist, wurden neuere Methoden aus der Literatur ausprobt. Hierbei lieferte die kolorimetrische Bestimmung nach Steiger-Merwin [64] in der von Fresenius [19] verbesserten, in letzter Zeit von Hackl [25] abgeänderten Form bei genauer Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln die zuverlässigsten Werte. Bei der Borbestimmung weichen häufig die Angaben auch neuerer Forscher beträchtlich voneinander ab. Wie ich bei den Axiniten feststellen konnte, kommt es hauptsächlich auf das richtige Verhältnis des Wassergehaltes zum Aufschlußmittel an, dessen Einhaltung allein besonderer Sorgfalt bedarf. Achtet man bei den Bestimmungen darauf, so erhält man keine zu niedrigen Werte.

B. Hauptteil.

I. Die gesetzmäßigen Zusammenhänge.

Für die Auswertung der optischen und chemischen Zusammenhänge in den Vesuvianen erschien es zweckmäßig, die optisch normal sich verhaltenden Glieder von den anomalen abzutrennen. Der Hauptteil zerfällt damit in zwei Teile. In dem ersten Abschnitt werden die Einflüsse der isomorphen Vertretungen auf die physikalisch-optischen Konstanten in den normalen Vesuvianen behandelt. Eingefügt ist zur weiteren Begründung ein gleiches Studium der Axinite und Prehnite, von denen in der Literatur bisher ebenfalls nur wenige Daten vorliegen. Im zweiten Teil ist dann dazu übergegangen, auf Grund der gefundenen Gesetzmäßigkeiten die Ursachen für die Anomalien in der Vesuviangruppe abzuleiten.

1. Die optisch normalen Vesuviane.

Unter den zur Verfügung stehenden Vesuvianen wurden als optisch normal sich verhaltend folgende Exemplare erkannt und näher untersucht:

a) Vesuvian von Schwarzenstein, b) Vesuvian von Egg, c) Vesuvian von Nordamerika, d) Vesuvian von Ala.

Die Analysen der untersuchten Vorkommen sind in der Tabelle 1 mit den Ergebnissen der optischen Bestimmungen zusammengestellt.

Die mittlere Lichtbrechung ist nach der Formel $n = \frac{2\omega + \varepsilon}{3}$ berechnet,

die bei der geringen Doppelbrechung ohne größeren Fehler benutzt werden konnte. Nach eingehender Prüfung sind noch 11 Analysen

Tabelle 1.

	1	2	3	4
Vesuvian von	Schwarzenstein	Egg	USA.	Ala
Farbe	hellgrün	olivgrün bis braun	olivgrün bis braun	braun
	%	%	%	%
SiO ₂	36,51	36,87	36,56	35,55
TiO ₂	—	1,27	0,78	2,71
Al ₂ O ₃	17,74	16,01	15,00	14,65
Fe ₂ O ₃	3,06	3,93	5,85	4,93
FeO	0,13	1,59	0,78	0,79
MgO	4,10	1,93	3,46	3,76
MnO	—	—	0,17	0,12
CaO	35,85	35,20	34,60	35,57
Na ₂ O	0,31	0,98	0,58	n. b.
K ₂ O	—	0,24	0,11	n. b.
F	—	1,07	1,70	—
B ₂ O ₃	—	—	—	—
H ₂ O	2,54	1,47	1,26	2,11
—O=F ₂	100,24	100,56 0,45 100,11	100,85 0,72 100,13	100,19
Dichte 21°	3,342	3,406	3,385	3,390
Lichtbrechung . . .	$\omega = 1,7182$ $\varepsilon = 1,7159$	1,7219 1,7166	1,7223 1,7172	1,7387 1,7328
mittl. L.	1,717	1,720	1,720	1,737
Doppelbrechung . .	0,0023	0,0053	0,0051	0,0059
Optischer Charakter	neg.	neg.	neg.	neg.

Tabelle 2.

	5	6	7	8	9
Vesuvian von	Franklin	Franklin	Azegour	Mansjö	Val Pallobia
Analyt.	Shannon [62]	Bauer	Nicolet [47]	Eckermann [12]	Bendig
Optik von	Shannon [62]	Washington [72]	Nicolet [47]	Eckermann [12]	Gottfried [24]
	%	%	%	%	%
SiO ₂ . . .	34,98	34,25	36,56	36,60	37,03
TiO ₂ . . .	—	—	—	1,58	0,75
Al ₂ O ₃ . . .	16,30	9,70 BeO 9,20	16,43	17,92	16,25
Fe ₂ O ₃ . . .	3,00	—	1,60	0,50	3,13
FeO . . .	—	Sp.	4,37	2,80	1,00
	ZnO 1,42	4,86			0,29
MnO . . .	3,11	4,84	Sp.	0,06	0,04
	CuO 1,21				
MgO . . .	1,38	3,17	3,01	2,54	2,45
CaO . . .	34,70	33,15	32,84	35,55	36,39
Na ₂ O . . .	—	—	1,55	0,20	0,28
K ₂ O . . .	—	—	0,63	0,06	0,03
F . . .	1,62	—	—	0,58	0,31
	B ₂ O ₃ 0,89				
H ₂ O . . .	0,64	1,31		1,72	2,33
Glühverl. .			2,73		
—O=F ₂ .	99,25	100,48	99,72	100,11	100,28
				0,25	0,13
				99,86	100,15
Dichte . . .		3,385	3,42	3,336	3,336
Lichtbr. . .	ω : 1,710	1,712	1,706	1,7253	1,719
	ε : 1,698	1,700	1,698	1,7204	1,715
mittl. L. .	1,706	1,708	1,703	1,724	1,718
Doppelbr. .	0,012	0,012	0,008	0,005	0,004

von normal sich verhaltenden Vesuvianen aus der Literatur ausgewählt und in der Tabelle 2 den gefundenen Werten gegenübergestellt.

a) Isomorphie Aluminium—dreiwertiges Eisen.

Bei einem Vergleich der Analysen läßt sich unschwer eine Isomorphie zwischen Al und Fe⁺⁺⁺ erkennen, was im Anstieg der Eisenoxydgehalte bei abnehmenden Aluminiumwerten deutlich zum Ausdruck kommt (Tabelle 3). Trägt man nun die zugehörigen optischen Daten — hierfür wurde die mittlere Lichtbrechung gewählt — graphisch

auf (Abb. 1), so findet man an mehreren Stellen erhebliche Unregelmäßigkeiten. In den von W. Kunitz untersuchten Muskoviten [37] zeigten sich bei derselben Isomorphie keine derartigen Schwankungen. Der Verlauf dieser Kurve ist in Abb. 1 gestrichelt eingezeichnet. Um weitere Anhaltspunkte zu finden, wurden daher andere Mineralgruppen heran-

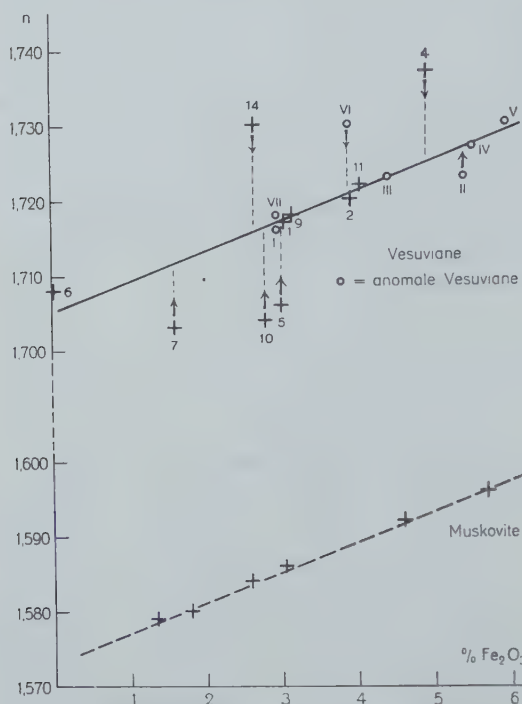


Abb. 1. Abhängigkeit der mittleren Lichtbrechung vom Eisengehalt. (Isomorphie $\text{Al} = \text{Fe}^{++}$, Tab 3, 3a.)

gezogen, in denen die gleiche Isomorphie zwischen Aluminium und Eisen vorliegt. Sehrweitgehend ist die Mischbarkeit in der Granatgruppe ausgeprägt. Den aus der Literatur in der Tab. 3b ausgewählten Granaten konnte noch ein

Granat von Südafrika gegenübergestellt werden, der besonders wegen seiner Felderteilung interessant war.

Die Dichte beträgt 3,545, die Lichtbrechung 1,749, der optische Charakter in einzelnen Feldern ist positiv. Die chemische Zusammensetzung ist mit:

$\text{SiO}_2 = 39,32$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 20,71$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,75$; $\text{FeO} = 0,14$; $\text{MnO} = 0,20$;
 $\text{CaO} = 35,13$; $\text{MgO} = 0,54$; $\text{H}_2\text{O} = 0,14$; Summe = 99,93 %

die eines Kalktongranats.

Ferner wurden für den Vergleich die Prehnite herangezogen, die ebenfalls kalkhaltig sind, sich aber vor den Vesuvianen durch einen höheren Wassergehalt auszeichnen. Da es sich hierbei zeigte, daß bei den eisenreichen Gliedern die optischen Angaben in den meisten Fällen fehlten, wurde versucht, diese Lücke durch einige neue Prehnitanalysen auszufüllen.

Die Analysenwerte sind mit der mittleren Lichtbrechung und einigen aus dem Schrifttum übernommenen Angaben in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt. Sämtliche Prehnite sind optisch positiv.

	10	11	12	13	14	15
Vesuvian von	Sandford	Alatal (Farbe grün)	Campigliese	Poljakowsk	Dungannon Ontario	Tenneberg
Analytiker	Vogel [68]	Ludwig/Renard	Rodolico [57]	Hermann [29]	Walker u. Parsons [70]	Eckermann [13]
Optik von	Hlawatsch [30]	Osann [44]	Rodolico [57]	Hlawatsch [30]	Walker u. Parsons [70]	Eckermann [13]
	%	%	%	%	%	%
SiO ₂	37,49	37,36	36,30	38,18	35,76	36,84
TiO ₂	—	0,18	1,65	—	4,11	0,36
Al ₂ O ₃	16,03	16,30	17,35	14,35	17,56	16,98
Fe ₂ O ₃	2,79	4,02	2,27	5,26	2,64	2,72
FeO	3,08	0,30	2,04	0,61	2,05	2,69
MnO	0,37	—	0,11	2,10	0,13	0,61
MgO	2,13	3,02	3,35	6,20	1,50	2,03
CaO	33,84	36,65	35,14	32,69	34,34	36,75
Na ₂ O	1,83	—	0,61	—	0,89	0,18
K ₂ O	0,16	—	0,10	—	0,45	0,83
F	1,02	—	1,78	—	0,47	0,51
H ₂ O	1,25	2,89	0,40	—	0,58	—
—O=F ₂	100,89	100,81	101,10	99,39	100,48	100,54
	0,81	—	0,75	—	0,24	0,35
	100,08	—	100,35	—	100,24	100,19
Dichte	3,419	3,427	3,404	3,373	3,337	3,417
Lichtbrechung	ω : 1,705	1,7235	1,702	1,7120	—	1,7232
	ϵ : 1,701	1,7206	1,700	1,7108	—	1,7189
mittl. L.	1,704	1,722	1,701	1,711	1,730	1,722
Doppelbrechung	0,004	0,0029	0,002	0,0012	—	0,0043

Tabelle 3.

Isomorphie: Aluminium = dreiw. Eisen.
Vesuviane.

Nr.	Vorkommen	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	mittl. L.
		%	%	
6	Franklin	Sp.	18,90	1,708
1	Schwarzenstein . . .	3,06	17,74	1,717
9	Val Pallobia	3,13	16,25	1,718
2	Egg	3,93	16,01	1,720
11	Alatal	4,02	16,30	1,722
4	Ala (TiO ₂ !)	4,93	14,65	1,737
5	Franklin (F!)	3,00	16,30	1,706

Tabelle 3a.

Muskovite [37].

Vorkommen	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	mittl. L.
	%	%	
Chandlers Holler	1,37	38,03	1,5787
Utö	1,82	36,77	1,5805
Madagaskar	2,62	35,67	1,5837
Sibirien	3,06	32,47	1,5858
Chester Co.	4,58	32,06	1,5919
Pennsbury	5,72	32,78	1,5959

Tabelle 3b.

Isomorphie: Aluminium = dreiw. Eisen.
Granate.

Nr.	Vorkommen	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	mittl. L.
		%	%	
1	Georgetown [49] . . .	0,80	21,93	1,737
5	Südafrika [S. 598] . .	3,75	20,71	1,749
2	Morelos [6]	4,54	19,58	1,752
3	Christiania [23] . . .	5,93	18,36	1,758
4	Ala [59].	7,17	18,35	1,7626

Setzt man nun die angeführten Daten der Granate und Prehnite zum Eisenoxydgehalt graphisch in Beziehung, so erhält man für die mittlere Lichtbrechung folgende Kurven in Abb. 2. Wie man sieht, steigen beide Kurven nahezu geradlinig um den gleichen Betrag an, was durch einen parallelen Verlauf zum Ausdruck kommt. Weiter findet man bei einem Vergleich mit der Muskovitkurve in Abb. 1 bei

Tabelle 3c.

Prehnite.

Nr.	Vorkommen	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	mittl. L.
5	Jordansmühl	0,61	26,00	1,626
6	Helsingfors	0,95	23,80	1,628
1	Reichenbach	1,26	23,54	1,627
7	Monts Botogol	1,73	23,82	1,629
2	Dauphiné	1,94	23,36	1,630
8	Hlasna Trebau	4,85	23,43	1,637
3	Monte Rodella	5,47	21,04	1,640
4	Beaufort (Westafrika)	6,29	19,50	1,647

Tabelle 3d.

Epidote [66]¹⁾.

Vorkommen	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	mittl. L.
Horky	3,88	31,69	1,709
Zillertal	7,83	27,63	1,723
Alatal	11,39	24,36	1,737
Zermatt	12,88	24,13	1,741
Schweden	14,45	22,77	1,747
Acceglio	15,35	21,80	1,7514
Bourg d'Oisans	15,45	21,62	1,751
Sulzbach	16,05	22,63	1,7522

gleicher Gesetzmäßigkeit die Parallelität wieder. So lehrt das Studium der Muskovite, Granate und Prehnite, denen sich auch noch die Epidote nach den Untersuchungen von H. G. Tempel¹⁾ anschließen, daß der Ersatz Aluminium—driwertiges Eisen sich in den Mineralgruppen in gleicher Weise auf die Lichtbrechung auswirkt. Infolgedessen hat man genügend Grund, auch bei den Vesuvianen einen gleichen Anstieg anzunehmen, was durch die in Abb. 1 ausgezogene Linie bereits geschehen ist.

Nimmt man nun an, daß bei den Vesuvianen die Zunahme der Lichtbrechung eine stetige ist, so müssen sich für die Abweichungen der Punkte von der in der Abb. 1 gelegten Geraden Erklärungen finden lassen.

¹⁾ Diese Zeitschrift Bd. 11 H. 4.

Tabelle 4.

	1	2	3	4
Prehnit von	Reichenbach	Dauphiné	Monte Rodella	Beaufort (Westafrika)
Farbe	hellgelb bis hellgrün	farblos bis hellbraun	blaugrün	grün
Analytiker	Gädeke	Gädeke	Gädeke	Gädeke
Optik von	Gädeke	Gädeke	Gädeke	Gädeke
	%	%	%	%
SiO ₂	43,26	43,07	42,10	42,79
Al ₂ O ₃	23,54	23,36	21,04	19,50
Fe ₂ O ₃	1,26	1,94	3,64	6,29
FeO	—	—	1,74	—
Fe ⁺⁺⁺ + Fe ⁺⁺ als Fe ₂ O ₃			5,47	
CaO	26,29	26,68	26,93	27,04
MgO	0,69	0,46	—	Sp.
Na ₂ O	—	—	0,20	Sp.
H ₂ O	5,15	4,76	4,52	4,47
	100,19	100,27	100,17	100,09
Dichte (21°)	2,875	2,886	2,925	2,937
n _α	1,614	1,617	1,625	1,630
Lichtbr. n _β	1,624	1,626	1,635	1,642
n _γ	1,644	1,649	1,659	1,669
mittl. L.	1,627	1,630	1,640	1,647
Opt. Charakter	pos.	pos.	pos.	pos.

b) Isomorphie Silizium—Titan.

Es seien zunächst die Punkte betrachtet, die in der Projektion über der Geraden liegen. Es sind dies die Punkte 4 und 14, die etwa um den gleichen Betrag von der Geraden abweichen. Überprüft man die dazugehörigen Analysen (Tabellen 1 und 2), so findet man, daß beide Vesuviane auch nahezu einen gleichen Titangehalt aufweisen. Man ist also berechtigt, die Erhöhung der Lichtbrechung auf den Titangehalt zurückzuführen, dessen Einfluß W. Kunitz [39] bereits bei einer Reihe von Mineralien aufgezeigt hat. Die ungewöhnlich hohe Lichtbrechung bei dem Vesuvian von Ala (Nr. 4), die sich aus dem Titangehalt ohne weiteres ergibt, hat früher Hlawatsch [30], dem keine Analyse vorlag, veranlaßt, sie auf einen hohen Ferrogehalt zurückzuführen. Um nun nachzuforschen, ob der Anstieg bei den Vesuvianen mit den von W. Kunitz gefundenen Gesetzmäßigkeiten übereinstimmt,

Tabelle 5.

	5	6	7	8
Prenit von	Jordansmühl	Helsingfors	Monts Botogol	Hlasna Trebau
Analytiker	Schubert[61]	Laita-kari [43]	Kupletsky-Wrews-kaja [42]	Kratoch-vil [40]
Optik von	Schubert[61]	Laita-kari [43]	Kupletsky-Wrews-kaja [42]	Kratoch-vil [40]
	%	%	%	%
SiO ₂	44,12	43,91	42,61	41,59
Al ₂ O ₃	26,00	23,80	23,82	23,43
Fe ₂ O ₃	0,61	0,95	1,73	2,91
FeO	—	—	—	1,75
Fe ⁺⁺ + Fe ⁺ als Fe ₂ O ₃				4,85
CaO	25,26	26,83	26,10	26,15
MgO	Sp.	0,09	0,13	0,02
Na ₂ O	—	—	2,09	—
K ₂ O	—	—	0,03	—
H ₂ O	4,91	4,31	3,76	4,35
	100,90	99,89	100,27	100,26
Dichte		2,918		2,926
n _α		1,6157	1,615	1,622
Lichtbr. n _γ	1,626	1,6243	1,627	1,632
n _β		1,6454	1,647	1,657
mittl. L.	1,626	1,628	1,629	1,637
Opt. Charakter	pos.	pos.	pos.	pos.

sind in Tabelle 6 mehrere Vesuviananalysen nach steigendem Titan-gehalt geordnet. Die graphische Darstellung der Abhängigkeit zwischen Lichtbrechung und den Analysenprozenten an Titandioxyd verläuft nicht nur stetig, sondern zeigt auch einen übereinstimmenden Ver-lauf mit den Granat- und Hornblendekurven, die in Abb. 3 gestrichelt eingezeichnet sind. Es ist daher wohl berechtigt, eine Isomorphie Silizium — Titan anzunehmen. Wenn sich in den Analysen geringe Ab-weichungen ergeben, so fallen sie nach der Umrechnung auf Molprocente nicht so sehr ins Gewicht.

c) Isomorphie Wasser — Fluor.

Für die Punkte, die in Abb. 1 unterhalb der Kurve liegen, ist eine Erklärung nicht so einfach. Wohl erkennt man aus den entsprechenden

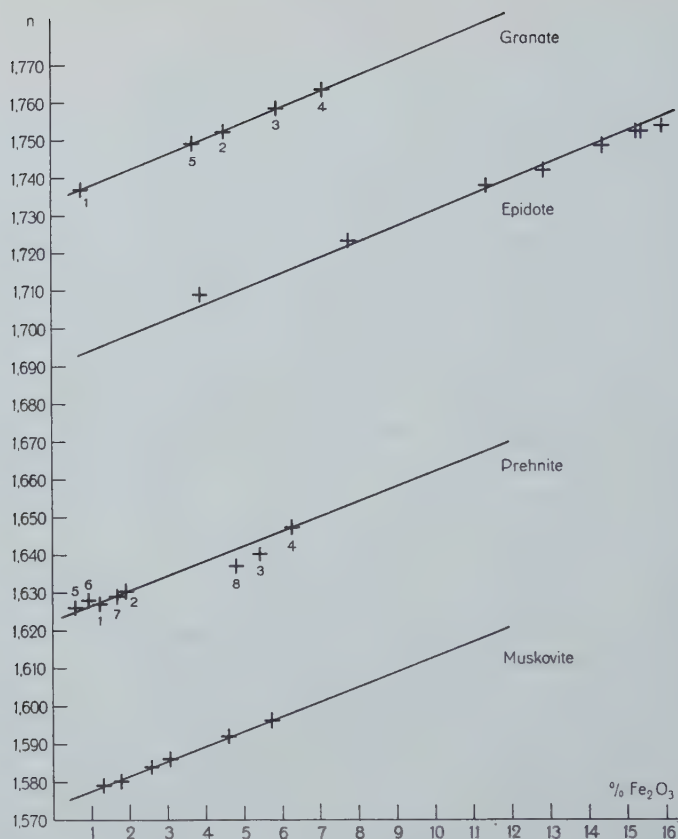


Abb. 2. Abhängigkeit der mittleren Lichtbrechung vom Eisengehalt.
(Isomorphie $\text{Al} = \text{Fe}^{+++}$, Tab. 3a—3d.)

Analysen 5, 7 und 10 (Tabelle 2), daß Schwankungen im Wasser- und Fluorgehalt vorliegen, doch lehren die Erfahrungen in verschiedenen Mineralgruppen, daß auch andere Komponenten, wie Gehalte an zwei-

Tabelle 6.
Isomorphie: Silizium = Titan.
Vesuviane.

Nr.	Vorkommen	TiO_2 %	SiO_2 %	mittl. L.
9	Val Pallobia	0,75	37,03	1,718
3	USA.	0,78	36,56	1,720
2	Egg	1,27	36,87	1,720
8	Mansjö	1,58	36,60	1,724
4	Ala.	2,71	35,55	1,737

Tabelle 6a.
Granate [39]

Vorkommen	TiO ₂ %	SiO ₂ %	mittl. L.
Melanit, Risör	0,08	35,36	1,88
Melanit, Frascati	2,73	35,16	1,870
Schorlomit, Magnet Cove .	8,70	29,42	1,945
Schorlomit, Oberbergen . .	9,38	30,09	1,935
Jiwaarit, Kuusamo	12,77	27,13	1,98

Tabelle 6b.
Hornblenden [39]

Vorkommen	TiO ₂ %	SiO ₂ %	mittl. L.
San Felix	0,48	48,65	1,654
Brocken	1,37	44,03	1,667
Großprießen	2,56	39,83	1,681
Balaton-See	3,78	40,17	1,685
Laacher See	4,73	39,35	1,694
Linosa	8,47	40,85	1,721

wertigem Eisen, Mangan oder Natrium eine Erniedrigung der Lichtbrechung bewirken können. Infolgedessen sind nur die Analysen herausgegriffen worden, die etwa gleiche Summen an FeO und MnO und Alkalien aufweisen. Die bei dieser Auswahl in Frage kommenden Vesuviane sind nach dem Wasser- und Fluorgehalt geordnet in Tabelle 7 zusammengestellt. Schaltet man nun noch die Einflüsse des dreiwertigen Eisens und des Titans, wie sie sich aus dem Verlauf der Kurven Abb. 1 u. 3 folgern lassen, aus, so rücken die etwas abweichenden Punkte noch näher an eine Gerade heran, so daß man wohl auch hier von einem gesetzmäßigen Verlauf sprechen kann (Abb. 4). Zum weiteren Vergleich und näheren Begründung sind aus der Literatur noch einige Kurven entnommen, die den gleichen Austausch $\text{OH} = \text{F}$ erkennen lassen. Ausgewertet wurden die von Penfield [50] gefundenen Daten hinsichtlich der Lichtbrechung und des Fluorgehaltes von Topasen (Tabelle 8), und ferner die betreffenden Daten von W. Kunitz (37) bezüglich der Phlogopite (Tabelle 9). Die entsprechenden in Abb. 4 eingezeichneten Kurven verlaufen mit großer Annäherung parallel und veranschaulichen eine gesetzmäßige Abnahme der Lichtbrechung um etwa vier Einheiten in der dritten Dezimalen bei Zunahme von 1% Fluor. Berücksichtigt man nun diesen Einfluß bei den Punkten 5 und 10 in Abb. 1, wie es bei den titanhaltigen Glie-

dem geschehen ist, so kommen die Punkte mit der gezeichneten Geraden zur Deckung. Damit dürfte aber zugleich der angenommene Verlauf

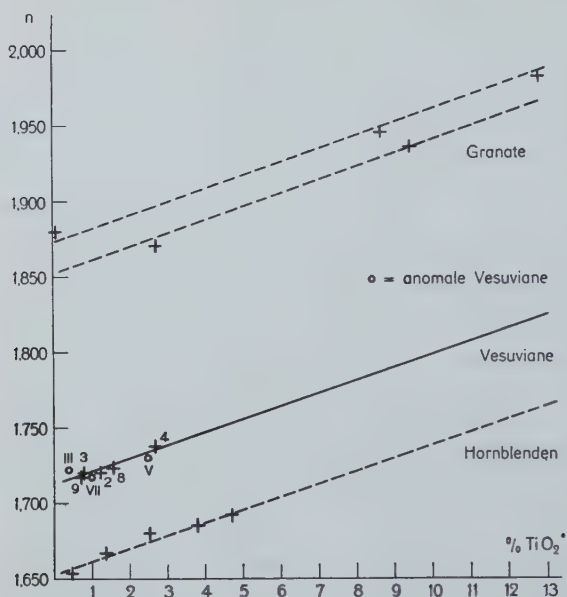


Abb. 3. Abhängigkeit der mittleren Lichtbrechung vom Titangehalt (Isomorphie Si = Ti, Tab. 6—6b).

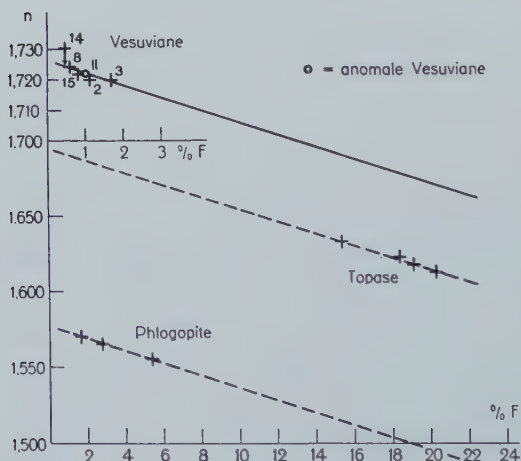


Abb. 4. Abhängigkeit der mittleren Lichtbrechung vom Fluorgehalt (Isomorphie OH = F, Tab. 7, 8, 9).

der Vesuviankurve in Abb. 1 sich als richtig erweisen.

Neben den isomorphen Vertretungen Aluminium—dreiwertiges Eisen, Silizium—Titan und Wasser—Fluor spielt der Austausch Magnesium—zweiwertiges Eisen und Calcium—Mangan in den Vesuvianen zwar eine etwas mehr untergeordnete Rolle; er verlangt aber aus folgenden Gründen ein besonderes Interesse.

Zunächst gibt das Studium der manganhaltigen Glieder eine Möglichkeit, die von Otto [48] gefundenen Beziehungen zu überprüfen und zu ergänzen. Weiter greift der Eintritt des Magnesiums recht erheblich in den Chemismus ein, so daß die Formulierung der Vesuviane sich bisher immer kompliziert gestaltet hat.

Die Struktur der Vesuviane ist röntgenographisch von Warren [71] ermittelt und auf folgende Formel zurückgeführt, wobei noch auf besonders enge Beziehungen zur Granatgruppe hingewiesen wird:



Tabelle 7.
Isomorphie: Wasser = Fluor.
Vesuviane

Nr.	Vorkommen	F %	H ₂ O %	mittl. L.
8	Mansjö	0,58	1,72	1,724
15	Tenneberg	0,83	0,51	1,722
2	Egg	1,07	1,47	1,720
3	USA.	1,70	1,26	1,720

Tabelle 8.
Topase [50]

Vorkommen	F %	H ₂ O %	mittl. L.
Minas Geraes, Brasilien . .	15,48	2,45	1,632
Schneckenstein, Sachsen .	18,50	0,93	1,623
Aduntschilon, Sibirien . .	19,24	0,58	1,617
Thomas Range, Utah. . .	20,37	0,19	1,612

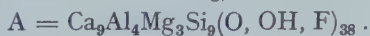
Tabelle 9.
Phlogopite [37].

Vorkommen	F %	H ₂ O %	mittl. L.
Kiautschau	1,73	3,24	1,573
Jefferson	2,78	2,42	1,566
Rossie	5,41	1,18	1,555

Schon Machatschki [46] hat diese Formel berichtigt, weil der Calciumgehalt den Analysen nach niedriger ist. Er kommt zu folgender Formel:

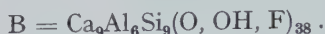


Bei der graphischen Auswertung zeigt es sich weiter, daß den magnesiumreichen Gliedern eine andere Lichtbrechung als den magnesiumarmen zukommt. Es schien deshalb vorteilhaft, für die magnesium- und aluminiumreichen Vesuviane besondere Komponenten aufzustellen. Nach der Umrechnung mehrerer Vesuviananalysen auf Atomproportionen wurde für das Anfangsglied in Anlehnung an Warren folgende Formel gewählt (Tabelle 10 im Anhang):



Setzt man ein Ca-Atom an Stelle eines Mg-Atoms, so folgt hieraus ohne weiteres die Formel von Warren.

Für das magnesiumfreie Endglied ergibt sich unter Berücksichtigung des stöchiometrischen Ersatzes von drei Mg-Atomen durch zwei Al-Atome die Endkomponente B (Tabelle 11 im Anhang):



Letztere dürfte die von Warren gefundene Strukturanalogie zur Granatgruppe formelmäßig noch deutlicher zum Ausdruck bringen.

In beiden Formeln können Aluminium durch dreiwertiges Eisen, Magnesium durch zweiwertiges Eisen und Mangan, Silizium durch Titan, teilweise auch durch etwas Aluminium, weiter Wasser durch Fluor und endlich Calcium durch Natrium ersetzt werden.

Die Vesuviane lassen sich als Mittelglieder dieser beiden Formeln ausdrücken, und zwar kommt der Durchschnitt der Analysen mit dem Mischungsintervall

$A_{30}B_{70}$ — $A_{60}B_{40}$ der Machatschkischen Formel sehr nahe. In dieses Intervall fallen auch die von mir untersuchten Vesuviane (Tabelle 12 im Anhang), wie die Aufrechnung lehrt.

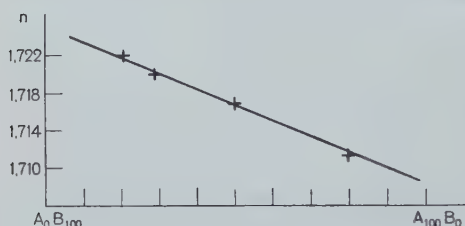


Abb. 5.

Abhängigkeit der mittleren Lichtbrechung von Mischungsverhältnis der Vesuviankomponenten

Nach Retgers [56] wird nun für die Misch-

barkeit zweier Komponenten ein gleichmäßiger Anstieg der physikalischen Konstanten gefordert. Hierfür sind zum Beweis nur die Vesuviane, die in der chemischen Zusammensetzung im Verhältnis Al: Mg variieren, herangezogen. Die Umrechnung auf die angegebenen Endkomponenten führt zu einer graphischen Darstellung, aus der die stetige Abnahme der Lichtbrechung hervorgeht.

Die Annahme von zwei Komponenten, die der chemischen Zusammensetzung sehr gut Rechnung trägt, ermöglicht es erst, den Einfluß der Isomorphien Magnesium—zweiwertiges Eisen, zweiwertiges Eisen-Mangan und Calcium-Mangan genauer zu ermitteln.

d) Isomorphie Magnesium—zweiwertiges Eisen.

Für die Auswertung des Austausches $\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Fe}^{++}$ sind folgende Analysen entnommen und in Tabelle 13 zusammengestellt.

Für die Darstellung kommt bei dem Wechsel des Verhältnisses Al: Mg ein Dreistoffsystem in Frage, jedoch soll hier der Übersicht halber die Abhängigkeit der Lichtbrechung vom Ferrogehalt an zwei Kurven veranschaulicht werden. In Abb. 5 bezieht sich die Kurve I auf

Tabelle 13.

Abhängigkeit der mittleren Lichtbrechung vom Ferrogehalt.

Nr.	Vorkommen	FeO	MgO	mittl. L.	Mischungsverh.
		%	%		
3	Nordamerika .	0,78	2,96	1,720	$A_{60}B_{40}$
8	Mansjö	2,80	2,54	1,724	
1	Schwarzenstein	0,13	4,10	1,717	$A_{70}B_{30}$
9	Val Pallobia .	1,00	2,45	1,718	
2	Egg	1,59	1,93	1,720	

das Mischungsverhältnis $A_{60}B_{40}$ und Kurve II auf $A_{70}B_{30}$. Die Zunahme der Lichtbrechung, durch Verbindung der Punkte 3 und 8, sowie 1, 2 und 9 dargestellt, erfolgt bei gleichem Abstand der beiden Kurven schwächer als der Anstieg der Kurve in Abb. 1. Dies steht in Einklang mit den Verhältnissen, wie sie bei den Biotiten und Hornblenden gefunden sind [38].

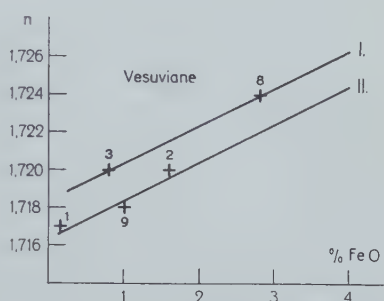


Abb. 6. Abhängigkeit der mittleren Lichtbrechung vom Ferrogehalt (Tab. 13).

Isomorphie zweiwertiges Eisen—Mangan.

Mit der Feststellung des Einflusses des Ferroeisens hat sich zugleich eine Möglichkeit ergeben, die in der Einleitung aufgeworfene Frage zu beantworten, wie sich das Mangan auf die Lichtbrechung auswirkt. Die Verhältnisse gestalten sich aber dadurch etwas schwieriger, weil in den Vesuvianen das Mangan gleichzeitig einen Teil des Calciums isomorph ersetzt. Es wurden daher zum Vergleich noch die Axinite mit herangezogen, bei denen sich hinsichtlich der optischen Bestimmungen ähnliche Lücken wie bei den Prehniten ergaben.

Die komplexe Zusammensetzung der Axinite wird hauptsächlich durch Bor verursacht, sonst aber handelt es sich um etwa dieselben Komponenten wie beim Vesuvian. Optisch wurden hier keine anomalen Erscheinungen angetroffen. Alle Axinite waren optisch negativ, in dickeren Schliften pleochroitisch, wobei hauptsächlich olivgrüne bis farblose, violblaue und zimmetbraune Farbtöne beobachtet wurden. Da es sich herausstellte, daß in den Axiniten das Mangan fast ausschließlich das zweiwertige Eisen und nicht das Calcium ersetzt, wurden die Axinite den Vesuvianen vorangestellt.

Folgende Vorkommen wurden analysiert:

1. Axinit von Australien, 2. Axinit von Lukmanier, 3. Axinit von Bourg d'Oisans, 4. Axinit von Treseburg, 5. Axinit von St. Gotthard.

Tabelle 14.

	1	2	3	4	5
Axinit	Tasmanien (Australien)	Lukmanier (Schweiz)	Dauphiné	Treseburg	St. Gotthard
Farbe	violett	braun bis blau	pflaumen- blau	gelbbraun	violett
	%	%	%	%	%
SiO ₂ . . .	42,08	42,15	42,39	45,04	41,98
Al ₂ O ₃ . . .	17,64	18,29	17,58	17,57	17,12
B ₂ O ₃ . . .	5,20	4,63	5,36	4,79	4,88
Fe ₂ O ₃ . . .	2,63	2,21	0,78	7,48	1,92
FeO . . .	6,12	7,71	7,26	1,71	8,33
MnO . . .	2,94	2,27	2,62	0,33	1,89
CaO . . .	19,92	19,40	20,38	19,32	20,42
MgO . . .	2,26	1,73	2,25	2,61	1,69
Na ₂ O . . .	0,13	0,21	—	—	—
K ₂ O . . .	0,19	0,07	0,14	—	—
H ₂ O . . .	1,12	1,60	1,38	1,31	1,96
	100,23	100,27	100,14	100,16	100,19
Dichte (21°)	3,286	3,284	3,279	3,259	3,282
n _D :	1,685	1,687	1,685	1,690	1,688
Lichtbr. n _B :	1,693	1,695	1,692	1,698	1,696
n _γ :	(1,695)	(1,698)	(1,695)	(1,699)	(1,699) ¹⁾
mittl. L. .	1,691	1,693	1,691	1,696	1,694
Optischer Charakter	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.

Außer diesen Analysen, die in Tabelle 14 zusammengestellt sind, wurden im folgenden noch drei Literaturanalysen (Tabelle 15) benutzt.

Bei einem wesentlich geringeren, aber konstanten Calciumgehalt zeigen die Axinite, daß es sich nur um die Isomorphie Fe⁺⁺—Mn handeln kann. Die graphische Auswertung (Tabelle 16) der Abhängigkeit der mittleren Lichtbrechung vom Manganengehalt führt zu der funktionellen

¹⁾ Die eingeklammerten Werte sind zur Berechnung der mittleren Lichtbrechung mit verwertet und aus der Doppelbrechung geschätzt aber nicht gemessen worden.

Tabelle 15.

	6	7	8
Axinit von Analytiker	Kristiania Goldschmidt [23]	Lieserschlucht Heritsch [26]	Radautal Fromme [20]
Optik von	Goldschmidt [23]	Heritsch [26]	Gädeke
	%	%	%
SiO ₂	41,99	41,39	41,73
Al ₂ O ₃	16,32	18,31	17,08
B ₂ O ₃	5,13	5,37	6,31
Fe ₂ O ₃	1,62	0,65	1,87
FeO	—	8,12	1,35
MnO	12,86	2,70	11,54
CaO	20,14	20,13	18,65
MgO	0,07	1,64	0,34
	ZnO 0,12	Na ₂ O 0,22	—
		KO ₂ 0,05	—
H ₂ O	1,87	1,80	1,81
	100,12	100,38	100,68
Dichte	3,334	3,28	3,313
n _α :	1,679	1,686	1,681
Lichtbrechung n _β :	1,685	1,693	1,688
n _γ :	1,698	1,696	(1,691) ¹⁾
mitt. L.	1,684	1,692	1,686

Tabelle 16.

Isomorphie: zweiw. Eisen—Mangan.

Axinite.

Nr.	Vorkommen	MnO %	FeO %	mittl. L.
4	Treseburg	0,33	1,71	1,696
5	St. Gotthard	1,89	8,33	1,694
2	Lukmanier	2,27	7,71	1,693
7	Lieserschlucht	2,70	8,12	1,692
8	Radautal	11,54	1,35	1,686
6	Kristiania	12,86	—	1,684

¹⁾ Siehe Anm. S. 610.

Beziehung in Abb. 7. Diese Kurve läßt sich mit den Ergebnissen der Ottoschen Arbeit recht gut in Einklang bringen. Es tritt danach eine Erniedrigung der Lichtbrechung um 0,001 für 1% Mangan ein.

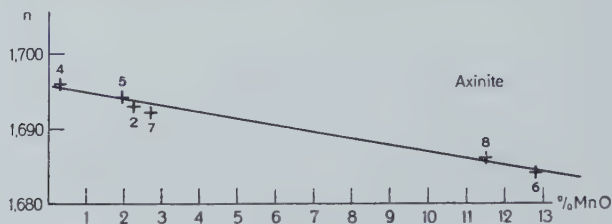


Abb. 7. Abhängigkeit der mittleren Lichtbrechung vom Mangan Gehalt.

Damit ist eine Grundbeziehung für den Austausch Fe^{++} —Mn auch in den mangan- und wasserhaltigen Silikaten gefunden, und es konnte nun dazu übergegangen werden, die optischen und chemischen Verhältnisse in den Vesuvianen, die ebenfalls zu den wasser- und kalk-

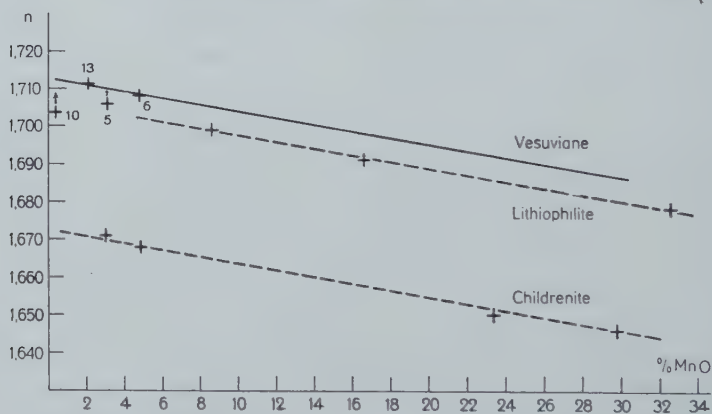


Abb. 8. Abhängigkeit der mittleren Lichtbrechung vom Mangan Gehalt.
(Isomorphie Fe^{++} — Mn.)

haltigen Silikaten gehören und mitunter auch einen geringen Borgehalt zeigen, genauer zu untersuchen. Die Berechnung der Analysen ergibt einen Austausch zweiwertiges Eisen—Mangan, wohingegen der Austausch Calcium—Mangan zurücktritt (Tabelle 17). Die Verbindungslinie der Punkte entspricht in ihrem Anstieg der Kurve der Axinite (Abb. 8). So gehorchen beide Kurven sowohl hinsichtlich der Stetigkeit als auch bezüglich des Anstieges den von Otto gefundenen Gesetzmäßigkeiten und lassen sich somit auf die wasserhaltigen Kalksilikate beziehen. Unterschiede zwischen den Isomorphien Calcium—

Mangan und zweiwertiges Eisen—Mangan, wie sie Otto gefunden hat, konnten wegen des geringen Ersatzes nicht festgestellt werden.

Tabelle 17.

Vesuviane

Nr.	Vorkommen	MnO	FeO	mittl. L.
		%	%	
10	Sandford	0,37	3,08	1,704
13	Poljakowsk	2,10	0,61	1,711
5	Franklin	3,11	—	1,706
6	Franklin	4,84	Sp.	1,708

Tabelle 17a.

Lithiophililit — Triphylin [48]

Vorkommen	MnO	FeO	mittl. L.
	%	%	
Bodenmais	8,58	37,31	1,699
Grafton	16,63	27,66	1,692
Maine	32,65	12,57	1,678

Isomorphie Calcium—Natrium.

Der Ersatz des Calciums durch Natrium spielt in den Vesuvianen infolge des geringen Gehaltes an Alkalien nur eine untergeordnete Rolle. Da das Kalium gegenüber Natrium ganz zurücktritt, sind bei der Darstellung die Alkalien zusammengefaßt (Tabelle 18). Schaltet man an Hand der obigen Isomorphien die übrigen Einflüsse rechnerisch aus, so ergibt sich in Abb. 9 eine Erniedrigung der Lichtbrechung mit zunehmenden Natriumgehalten, wie sie bei dem gleichen Ersatz auch bei den Feldspäten [59], Hornblenden [38], und Margariten [33] wiederkehrt.

Tabelle 18.

Isomorphie: Calcium — Natrium.

Vesuviane.

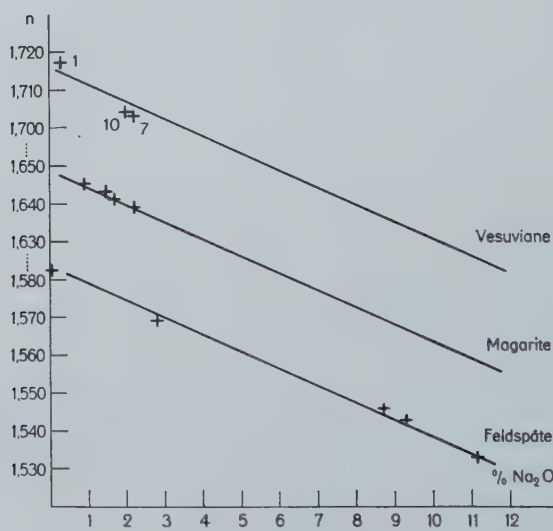
Nr.	Vorkommen	Na ₂ O	CaO	mittl. L.
		%	%	
1	Schwarzenstein . . .	0,31	35,85	1,717
10	Sandford	1,99	33,84	1,704
7	Azegour	2,18	32,84	1,703

Tabelle 18a.
Margarite [33].

Vorkommen	Na ₂ O %	CaO %	mittl. L.
Chester, Mass.	0,92	10,89	1,645
Unionville	1,53	10,64	1,643
Pennsylvanien	1,68	10,52	1,641
Greiner, Zillertal	2,21	10,21	1,639

Tabelle 18b.
Feldspäte [59]

Vorkommen	Na ₂ O %	CaO %	mittl. L.
An ₁₀₀ : Anorthit Vesuv . .	0,00	20,10	1,5825
An ₇₅ : Bytownit	2,82	15,29	1,569
An ₂₅ : Oligoklas	8,71	5,25	1,5455
An ₂₀ : Oligoklas	9,32	4,21	1,5426
An ₅ : Albit Amelia	11,17	1,06	1,5331

Abb. 9. Abhängigkeit der mittleren Lichtbrechung vom Natriumgehalt.
(Isomorphie Ca = Na, Tab. 18 a u. b.)

f) Dichte und Chemismus.

Die Zunahme des spezifischen Gewichts verläuft in den Vesuvianen ebenfalls gesetzmäßig. Am stärksten wirkt sich die Eisenkomponente aus, die auch bei den Prehniten und Axiniten maßgebend ist. Zum Vergleich sind die Gesetzmäßigkeiten in Abb. 10 graphisch zur Darstellung gebracht, und zwar die Vesuviane und Prehnite in Abhängig-

Tabelle 19.

Vorkommen	Gesamteisen %	Dichte	Analytiker
Vesuviane.			
Piz Longhin	2,07	3,330	Berwerth
Californien	2,67	3,326	Pabst
Schwarzenstein	3,20	3,342	Gädeke
Mansjö	3,61	3,336	Eckermann
Finnland	4,33	3,349	Nordensklöld
Vaticha	4,70	3,365	Mauzelius
Ural	5,07	3,354	Hauer
Poljakowsk	5,94	3,373	Hermann
Arendal	6,38	3,380	Vogel
Nordamerika	6,72	3,385	Gädeke
Monzoni	6,98	3,398	Rammelsberg
Arendal	7,29	3,414	Damour
Japan	7,30	3,381	Kamiyama
Prehnite.			
Bug	Sp.	2,860	Leinz
Reichenbach	1,26	2,875	Gädeke
Dauphiné	1,94	2,886	Gädeke
Markovice	2,06	2,885	Kratochvil
Elba	2,05	2,88	Corsi
Toggiano	2,62	2,891	Gallitelli
Hlasna Trebau	4,85	2,926	Kratochvil
Monte Rodella	5,47	2,925	Gädeke
Beaufort (Westafr.)	6,29	2,937	Gädeke
Axinite (Ferro- und Manganaxinite).			
	MnO		
Bourg d'Oisans	1,06	3,268	Jannasch/Locke
St. Gotthard	1,89	3,282	Gädeke
Lukmanier	2,27	3,284	Gädeke
Bourg d'Oisans	2,62	3,279	Gädeke
Lieserschluht	2,69	3,280	Heritsch
Tasmanien	2,94	3,286	Gädeke
Bourg d'Oisans	2,99	3,287	Ford
Franklin	3,89	3,296	Johnston
Silbach	2,62	3,220	Steinwachs
Mexiko	9,59	3,299	Genth
Obira (Japan)	10,71	3,302	Ford
Radautal	11,54	3,313	Fromme
Kristiania	12,86	3,334	Goldschmidt
Franklin	13,69	3,334	Genth

keit vom Gesamteisengehalt, die Axinite in Anlehnung an die Untersuchungen von Schaller [60] in Beziehung zum Mangangehalt gestellt. Der geringe Einfluß der übrigen Komponenten Titan, Fluor u. a. läßt sich aus den angegebenen Werten entnehmen (Tabelle 19). Der Einfluß des Eisens ist bei den Prehniten nicht so intensiv wie bei den Vesu-

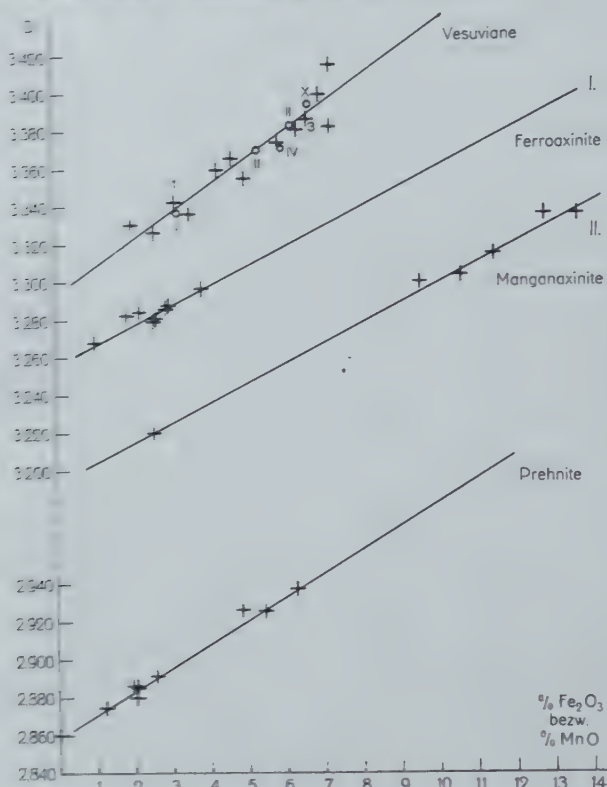


Abb. 19. Abhängigkeit der Dichte vom Gesamteisengehalt, bei den Axiniten vom Mangangehalt (Tab. 19). o = anomale Vesuviane

vianen. Für die Axinite erhält man zwei parallele Kurven, die dem Ferroaxinit (I) und dem Manganaxinit (II) entsprechen.

Sowohl die Lichtbrechung als auch die stetig verlaufende Dichte führen dazu, in den Prehniten und Axiniten weitere Mischungskomponenten anzunehmen. Bei den Prehniten kommt hierfür nur eine Ferri-Komponente in Frage, während sich bei den Axiniten aus den Analysen drei Glieder errechnen. Die Atomproportionstabellen 20 bis 22 (s. im Anhang) für 17 Axinitanalysen enthalten 10 Ferroaxinite und 5 Manganaxinite. Die Analysen 16 und 17 können weder zu den Ferro- noch zu den Manganaxiniten gerechnet werden, sondern sind wegen des

relativ hohen Magnesiumgehaltes als Magnesiumaxinite zu bezeichnen. Somit sind drei Axinitglieder gegeben:

1. $\text{HFeCa}_2\text{BaI}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}$, Ferroaxinit, 2. $\text{HMnCa}_2\text{BaI}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}$, Manganaxinit, 3. $\text{HMgCa}_2\text{BaI}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}$, Magnesiumaxinit.

II. Die optischen Anomalien in der Vesuviangruppe.

Betrachtet man rückblickend die gefundenen Gesetzmäßigkeiten zwischen den physikalisch-optischen Größen und den Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung, die sich zudem mit zahlreichen anderen Mineralgruppen in Übereinstimmung haben bringen lassen, so findet man, daß sich in den Vesuvianen eine Reihe von Isomorphien mit entgegengesetzter Auswirkung auf die Lichtbrechung überlagern. Gerade dieser Umstand aber hat bisher die Auffindung von gesetzmäßigen Zusammenhängen in den Vesuvianen so erschwert. Nachdem

Tabelle 23.

	I	2	3	4	5
Vesuvian v.	Cziklowa	Vesuv	Fassatal	Slatoust	Auerbach
Farbe	gelblich-grün	gelbbraun	gelb bis olivgrün	gelbgrün	braun
	%	%	%	%	%
SiO_2	36,83	36,10	36,25	36,52	36,07
TiO_2	—	0,25	0,37	0,46	2,56
Al_2O_3	17,26	16,08	16,29	14,79	14,15
Fe_2O_3	2,96	5,41	4,41	5,51	5,97
FeO	0,26	0,78	0,89	0,46	n. b.
MgO	3,74	2,66	2,77	3,82	2,40
MnO	—	0,37	0,07	—	0,08
CaO	36,04	35,75	35,43	34,74	36,03
Na_2O	0,34	0,33	0,14	0,62	0,68
K_2O	0,09	0,20	—	0,15	—
F	—	1,02	—	—	—
B_2O_3	Sp.	—	Sp.	Sp.	—
H_2O	2,69	1,55	3,25	2,87	2,24
—O=F ₂	100,21	100,50 0,43 100,07	99,87	99,94	100,18
Dichte (21°)	3,336	3,382	3,369	3,37	3,408
Lichtbr. ω :	1,7161	1,7242	1,7193	1,7268	1,7317
ϵ :	1,7170	1,7214	1,7212	1,7279	1,7268
mittl. L. . .	1,7164	1,7233	1,7199	1,7272	1,7301
Doppelbr. .	0,0009	0,0028	0,0019	0,0011	0,0049
Opt. Char.	pos.	neg.	pos.	pos.	neg.

nun solche Abhängigkeiten gefunden sind, bleibt als weitere Aufgabe, die Abweichungen von diesen Gesetzmäßigkeiten, die einige Vesuviane besonders in optischer Hinsicht kennzeichnen, aufzuklären.

Unter dem Mikroskop stellten sich als optisch anomal folgende Vesuviane heraus:

I. Vesuvian von Cziklowa, II. Vesuvian vom Vesuv, III. Vesuvian aus dem Fassatal, IV. Vesuvian von Slatoust, V. Vesuvian von Auerbach.

Die Analysenergebnisse sind mit den optischen Ermittlungen in der Tabelle 23 einzeln aufgeführt. Ergänzend enthält Tabelle 24 ein Verzeichnis der in der Literatur als anomal bekannt gewordenen Vesuviane, soweit sie chemisch und optisch genauer untersucht sind.

Tabelle 24.

	6	7	8	9	10
Vesuvian v.	Almunge	Harstigen	Canzoccoli	Gunnison (Colorado)	Gökum
Analytiker	Mauzelius	Flink [17]	Vogel [68]	Eakins [7]	Murray
Optik von	Quen- sel [53]	Flink [17]	Hla- watsch [30]	Eakins [7]	Enberg (N. J. 1934, 560)
	%	%	%	%	%
SiO ₂ . . .	36,16	38,94	36,29	37,11	35,87
TiO ₂ . . .	2,49	—	—	—	—
Al ₂ O ₃ . . .	17,59	10,61	16,31	19,30	17,87
Fe ₂ O ₃ . . .	3,91	—	3,85	3,31	6,75
FeO . . .	1,80	—	1,23	—	—
MnO . . .	0,34	12,81	Sp.	—	0,37
MgO . . .	0,81	3,27	2,70	3,89	2,78
CaO . . .	33,67	29,23	36,01	36,24	34,32
Na ₂ O . . .	0,36	0,71	1,36	—	—
K ₂ O . . .	0,13	0,35	0,23	—	—
F	—	—	—	0,58	—
H ₂ O . . .	2,10	3,97	1,57	0,06	fl. 0,25
—O=F ₂ . .	99,86	99,89	99,55	100,49 0,24 100,25	98,15
Dichte . .	3,415		3,404	3,394	3,393
Lichtbr. ω :	1,7311	2 E =	1,716	1,715	1,7049
ϵ :	1,7269	90° 27'	1,717	1,713	1,7087
mittl. L. .	1,7297		1,716	1,714	1,7062
Doppelbr. .	0,0042		0,001	0,002	0,0038
Opt. Char.	neg.	pos.	pos.	neg.	pos.

Ein näherer Vergleich der Analysenwerte mit den entsprechenden Angaben der normalen Vesuviane in Tabelle 1 und 2 lehrt, daß keine größere Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung bei den anomalen Vesuvianen in Frage kommen. Bei allen Vesuvianen liegen die Atomverhältniszahlen innerhalb der zulässigen Variationsgrenzen und genügen den neuen Vesuvianformeln (Tabelle 25, im Anhang). Deshalb sind auch bei der Aufstellung der empirischen und Summenformeln die anomalen Glieder bisher ohne weiteres mit einbegriffen worden.

Wie sich weiter zeigt, können auch aluminiumreiche und magnesiumreiche Glieder anomal erscheinen. Bezieht man nun bei den anomalen Vesuvianen die Lichtbrechung auf das Mischungsverhältnis der aluminium- und magnesiumhaltigen Komponenten, so fallen sie in die entsprechende Kurve, die bei den optisch normalen Vesuvianen ermittelt wurde (Abb. 11).

Hieraus geht hervor, daß den beiden Komponenten keine größere Bedeutung zuzuweisen ist.

Ordnet man endlich die anomalen Glieder, soweit sie bekannt geworden sind, den ermittelten

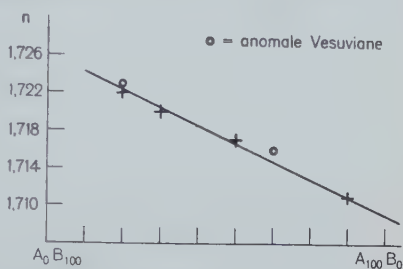


Abb. 11. Abhängigkeit der mittleren Lichtbrechung vom Mischungsverhältnis der Vesuviankomponenten.

Isomorphismen und deren Abhängigkeiten zu, so findet man, daß die optisch anomalen Vesuviane weder in den isomorphen Beimischungen noch in dem Brechungsvermögen wesentlich von den Kurven abweichen. In den früheren Abb. 1—9 ist dies dadurch angedeutet, daß die anomalen Vesuviane mit eingezeichnet sind, zum Unterschied aber von den normalen durch einen Kreis gekennzeichnet und mit den Zahlen der Tabellen 23 und 24 bezeichnet sind. Man sieht, daß die Abweichungen vom Kurvenverlauf nicht so groß sind, als daß sie für die Erklärung der Anomalien in Betracht kommen; in vielen Fällen herrscht sogar völlige Übereinstimmung. Damit können weder die chemische Zusammensetzung, noch die in den Abb. 1—9 zur Darstellung gebrachten Gesetzmäßigkeiten für die optischen Anomalien verantwortlich gemacht werden.

Betrachtet man nun die optischen Anomalien, die bei den Vesuvianen auftreten, so sind es im wesentlichen folgende Größen:

1. Wechsel im optischen Charakter, 2. Änderung des Achsenwinkels, 3. Anomalien der Interferenzfarben.

Alle diese Eigenschaften stehen in einem mehr oder weniger engen Zusammenhang mit der Doppelbrechung. Eine Übersicht der bei den wichtigsten Mineralien festgestellten Anomalien (Tabelle 26, im An-

hang) soll zunächst zeigen, daß in der Regel bei den schwach doppelbrechenden Mineralien optisch anomale Erscheinungen auftreten.

Unter den angeführten Mineralien weisen einige, wie Datolith, Staurolith oder Glimmer zwar eine recht erhebliche maximale Doppelbrechung $\gamma - \alpha$ auf, es läßt sich aber zeigen, daß dann in diesen zweiachsigen Mineralien eine von beiden Doppelbrechungen, entweder $\gamma - \beta$ oder $\beta - \alpha$, sehr schwach erscheint. Bei den Vesuvianen ist die Doppelbrechung in jedem Falle sehr schwach, sie schwankt zwischen 0,001 und 0,006. Aus diesem Grunde ist, wie schon einleitend bemerkt

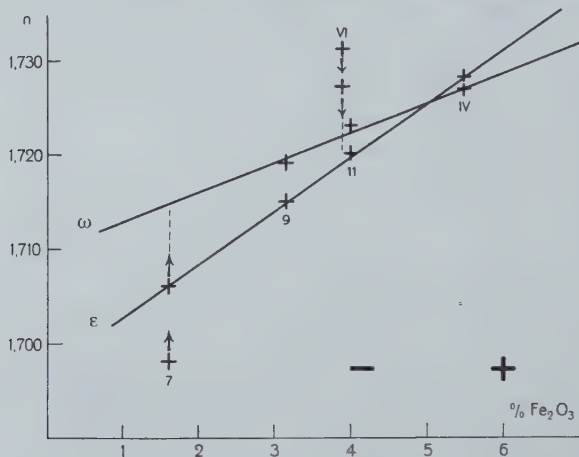


Abb. 12. Abhängigkeit der Doppelbrechung vom Eisengehalt.
(Isomorphie Al—Fe⁺⁺⁺.)

worden ist, besonderer Wert auf die Bestimmung der Doppelbrechung gelegt und ihre Größe in Beziehung zu den gefundenen isomorphen Vertretungen gesetzt.

1. Wechsel im optischen Charakter.

Nach den Untersuchungen von Winchell [74], Kunitz [39] und Dschang [11] läßt sich der Wechsel im optischen Charakter in Beziehung zur Doppelbrechung bringen. Bei den Vesuvianen ergibt sich dabei für die Isomorphien Aluminium—dreiwertiges Eisen, Silizium—Titan und Wasser—Fluor folgendes Bild.

Isomorphie Aluminium—dreiwertiges Eisen.

Aufgetragen ist in Abb. 12 die ω - und ε -Kurve, wobei Werte von normalen und anomalen Vesuvianen benutzt sind. Die Auswahl wurde so getroffen, daß die übrigen Vertretungen Si—Ti und OH—F, die auf die Doppelbrechung von Einfluß sind, möglichst konstant bleiben. Die Zahlen der Punkte entsprechen den Analysen in Tabelle 1 und 2

bzw. 23 und 24. Die graphische Darstellung ergibt ein Überschneiden der ω - und ε -Kurve. Es wird dadurch hervorgerufen, daß die ε -Werte mit dem Eintritt des Eisens stärker zunehmen als die ω -Werte. Bei einem Eisengehalt von etwa 5% erfolgt der Umschlag vom negativen zum positiven Charakter. Einige Punkte fallen nicht direkt auf die Kurve, so z. B. das Punktpaar 7 (s. Tabelle 2), das wegen seines hohen FeO-Gehaltes darunter, und Nr. 6 (Tabelle 24), das wegen des Titangehaltes darüberliegt.

Isomorphie Silizium-Titan:

Bei der Einwirkung des isomorphen Ersatzes Silizium-Titan auf die Doppelbrechung ist in analoger Weise verfahren. Bei der Auswertung der aus den Tabellen 1, 2, 23 und 24 entnommenen Daten ergibt sich Abb. 13. Abweichend von Abb. 12 steigt aber die ω -Kurve bei wachsendem Titangehalt stärker als die ε -Kurve an, so daß hierdurch eher eine Stabilisierung des negativen Charakters eintritt.

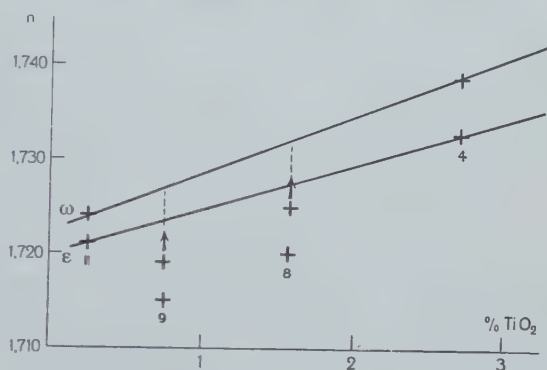


Fig. 13. Abhängigkeit der Doppelbrechung vom Titangehalt (Isomorphie Si—Ti.)

Isomorphie Wasser-Fluor:

Schon die in der Tabelle 26 für wasserfreie und wasserhaltige Mineralien getrennt angeführte statistische Übersicht zeigt, daß optische Anomalien in besonderem Maße an wasser- oder hydroxylhaltige Silikate geknüpft sind. Auf Schwankungen in den flüchtigen Komponenten hat bereits Klein (34) als Ursache für die Anomalien in Vesuvianen und Apophylliten hingewiesen. Die höheren Wassergehalte in optisch positiven Vesuvianen von Harstigen, Cziklowa, Fassatal und Slatoust bestätigen diese Auffassung von Klein. Daneben wurde auch der Einfluß der Isomorphie Wasser-Fluor auf die Doppelbrechung genauer untersucht. Da die Einwirkungen der Isomorphien Al—Fe⁺⁺⁺ und Si—Ti auf die Doppelbrechung aus den oben angeführten Kurven bekannt sind, konnten hier noch einige Glieder mehr herangezogen werden. Die Zahlen im Kurvenbild der Abb. 14 beziehen sich wieder auf die Werte in den Tabellen 1, 2, 23 und 24. Man kommt hier-

bei zu einem Überschneiden der ω - und ε -Kurve bei einem Wassergehalt von etwa 2,50%. Bei zunehmendem Fluorgehalt wird die Lichtbrechung erniedrigt, die Doppelbrechung erhöht und der optische Charakter damit mehr nach der negativen Seite verschoben (Abb. 14).

Der Einfluß des Wassergehaltes, der vielleicht noch gewisse innere Spannungen mit hervorruft, konnte weiter durch Glühversuche erhärtet werden. Der von mir untersuchte optisch positive Vesuvian von Slatoust wurde nach dem Glühen optisch negativ, obwohl durch die gleichzeitige Zunahme des Eisenoxydgehaltes nach der Kurve in Abb. 12 ein Umschlag im entgegen-



Abb. 14. Abhängigkeit der Doppelbrechung vom Wassergehalt.

gesetzten Sinn stattfinden müßte. Ähnliches hat Dschang (11) bei den Chloriten festgestellt. Ferner wurde es auch von mir an einem positiven Epidot erkannt, wo nach H. G. Tempel (66)¹⁾ ebenfalls ein Umschlag stattfindet.

Bei den Isomorphismen $Mg-Fe^{++}$, $Fe^{++}-Mn$ und $Ca-Na$ lassen sich zwar einige Schwankungen in der Doppelbrechung feststellen, jedoch sind sie so gering, daß sie nicht in einen gesetzmäßigen Zusammenhang gebracht werden können. Ein Überschneiden kommt hier wohl kaum in Frage, und so kann die Änderung des Charakters im wesentlichen auf die drei Isomorphismen Aluminium-dreiwertiges Eisen, Silizium-Titan und Wasser-Fluor zurückgeführt werden. Hierbei wirken aber die drei Isomorphismen nicht nur in verschiedenem Maße, sondern oft auch in entgegengesetzter Richtung auf die Doppelbrechung ein, was die Verhältnisse in den Vesuvianen noch wesentlich komplizierter gestaltet und dahin führt, daß sich der Wechsel im optischen Charakter stets auf größere Intervalle erstreckt.

¹⁾ Diese Zeitschr. Bd. 11 H. 4.

2. Änderung des Achsenwinkels.

Die zweite Möglichkeit, die einen Wechsel im optischen Charakter bedingen kann, nämlich dadurch, daß der mittlere Brechungs exponent β ohne Überschneidung sich von der α -Kurve entfernt und der γ -Kurve nähert, liegt bei den Vesuvianen zwar nicht vor, doch läßt sich die anomale Zweiachsigkeit, wie es auch in der Mallardschen Näherungsformel:

$$\sin V = \sqrt{\frac{\beta - \alpha}{\gamma - \alpha}}$$

zum Ausdruck kommt, nur durch die Annahme eines dritten Brechungs-exponenten erklären. Die Deformation des Fresnelschen Rotations-ellipsoides, das sich bei den Vesuvianen schon sehr einer Kugel nähert, muß senkrecht c erfolgen und damit können Verschiedenheiten an der Lichtbrechung auf Basisschnitten in Erscheinung treten. So wurden bei dem Vesuvian von Cziklowa, bei dem ein Achsenwinkel von $\sim 50^\circ$ gemessen wurde, folgende Unterschiede an zwei Prismen bestimmt:

$$\alpha = 1,7161, \beta = 1,7168, \gamma = 1,7170;$$

also

$$\gamma - \alpha = + 0,0009, \beta - \alpha = + 0,0002.$$

Bei dem Vesuvian von Auerbach mit einem Achsenwinkel von 14° konnten die Abweichungen nicht mehr messend verfolgt werden. Aus der oben angeführten Achsenwinkelformel errechnet sich für die Doppelbrechung nur ein Unterschied um eine Einheit in der vierten Dezimale. Infolge der geringen Doppelbrechung können sich daher schon äußerst feine Deformationen des Fresnelschen Bezugskörpers recht beträchtlich auf den Achsenwinkel auswirken. Weit geringer ist der Einfluß auf den Achsenwinkel, wenn die Doppelbrechung $\gamma - \alpha$ stärker ist. Dies ist bei den Turmalinen und Zirkonen der Fall, die deshalb in der Übersicht (Tabelle 26) mit angeführt sind. Während nun beim Vesuvian von Cziklowa den Doppelbrechungen $\gamma - \alpha = 0,0009$ und $\beta - \alpha = 0,0002$ ein Achsenwinkel von 50° zukommt, würde beim Turmalin bei einer maximalen Doppelbrechung von $\gamma - \alpha = 0,0458$ die gleiche Doppelbrechung $\beta - \alpha = 0,0002$ auf einen Achsenwinkel von nur etwa 5° führen. Der Einfluß beträgt also beim Vesuvian ungefähr das Zehnfache, weshalb hier die Anomalien in weit größerem Ausmaß auftreten. Bei dieser hohen Empfindlichkeit wird es nun schwer, ja fast unmöglich, die einwirkenden Komponenten auseinander zu halten, geschweige denn kurvenmäßig zu erfassen, und man kann deshalb nur aus einem Analysenvergleich gewisse Schlüsse ziehen. Hierbei zeigt sich, daß bei den betrachteten Vesuvianen von Cziklowa und Auerbach wiederum die Wassergehalte mit 2,69 bzw. 2,24 % über dem sonstigen Durchschnitt liegen. Bei dem Vesuvian von Harstigen

mit einem Achsenwinkel von $\sim 90^\circ$ fand Flink (17) sogar einen Wassergehalt von 3,97 %. Um diesem Einfluß näher nachzugehen, wurden daher Glühversuche an dem Vesuvian von Cziklowa unternommen. Das Ergebnis war:

vor dem Glühen	nach dem Glühen
$2V = 50^\circ$	$2V = 18^\circ$

Ganz schließt sich also dieser Achsenwinkel nicht, und es werden daher noch andere Einflüsse mit hinzuzuziehen sein, die entweder auf chemische Beimischungen, oder auf innere Spannungen, was bei der Felderteilung durchaus möglich erscheint, zurückzuführen sind. Jedoch zeigten sich bei dem untersuchten zweiachsigen Vesuvian von Cziklowa weder Schichtaufbau noch Felderteilung, die nach Brauns (5) auf innere Spannungen hinweisen würden.

3. Anomalien der Interferenzfarben.

Zwar hängt auch die Interferenzfarbe eines Minerals in erster Linie von der Doppelbrechung ab, doch lassen sich bei den Vesuvianen die farbigen Ringe in den Achsenbildern nicht allein aus einer schwachen Doppelbrechung ableiten. Wie schon Ehringhaus (15) fand, ist hierbei die Dispersion der Doppelbrechung mit zu berücksichtigen. Er führte den Begriff der relativen Dispersion der Doppelbrechung ein und versteht darunter den Quotienten aus der mittleren Dispersion der Doppelbrechung $\Delta F - \Delta C$ und der Größe der Doppelbrechung für die D-Linie,

$$\text{also} \quad \frac{1}{N} = \frac{\Delta F - \Delta C}{\Delta D} \quad \text{oder} \quad N = \frac{\Delta D}{\Delta F - \Delta C}$$

Die von Klein (35) angegebenen Interferenzfarben sind unter Berücksichtigung der Dispersion und der Beckeschen Bezeichnungsweise, auf die sich Ehringhaus bezieht, in Tabelle 27 (im Anhang) gegenübergestellt. Bei $N=0$ wird der höchste Grad von Anomalität erreicht.

Diese bestehenden Beziehungen gaben Veranlassung, die optischen Daten besonders der anomalen Vesuviane noch durch Dispersionsmessungen zu ergänzen. Die Werte sind in Tabelle 28 angeführt. Stellt man diese Messungen zu den Ergebnissen der betreffenden chemischen Analysen in Beziehung, so findet man, daß die drei Isomorphien Aluminium-dreiwertiges Eisen, Silizium-Titan und Wasser-Fluor, die die Doppelbrechung verändern, auch von stärkerem Einfluß auf die Dispersion sind. Für die eisen- und titanarmen hydroxylhaltigen Vesuviane von Schwarzenstein und Fassatal wurde dieselbe Dispersion zu 0,0003 ermittelt, obwohl die Verhältnisse Al:Mg merklich voneinander abweichen. Dies zeigt, daß die Aluminium- bzw. Magnesiumkomponente keinen größeren Einfluß auf die Dispersion hat.

Tabelle 28.
Dispersionsmessungen.

Dispersionmessungen.

	Na	Li	Tl	Na	Li	Tl
	Cziklowa			Vesuv		
ω :	1,716	1,7157	1,7165	1,7242	1,7227	1,7260
ε :	1,717	1,7165	1,7177	1,7214	1,7196	1,7235
$\omega - \varepsilon$:	0,0009	0,0008	0,0012	0,0028	0,0031	0,0025
$(\omega - \varepsilon)_{\text{Li}} - (\omega - \varepsilon)_{\text{Tl}}$:	0,0004			0,0006		
	Fassatal			Slatoust		
ω :	1,7193	1,7184	1,7203	1,7268	1,7263	1,7272
ε :	1,7212	1,7202	1,7224	1,7279	1,7271	1,7290
$\omega - \varepsilon$:	0,0019	0,0018	0,0021	0,0011	0,0008	0,0018
$(\omega - \varepsilon)_{\text{Li}} - (\omega - \varepsilon)_{\text{Tl}}$:	0,0003			0,0010		
	Auerbach			Schwarzenstein		
ω :	1,7317	1,7294	1,7328	1,7182	1,7169	1,7192
ε :	1,7268	1,7244	1,7288	1,7159	1,7145	1,7171
$\omega - \varepsilon$:	0,0049	0,0050	0,0040	0,0023	0,0024	0,0021
$(\omega - \varepsilon)_{\text{Li}} - (\omega - \varepsilon)_{\text{Tl}}$:	0,0010			0,0003		
	Egg			Nordamerika		
ω :	1,7219	1,7184	1,7238	1,7223	1,7201	1,7254
ε :	1,7166	1,7129	1,7187	1,7172	1,7149	1,7204
$\omega - \varepsilon$:	0,0053	0,0055	0,0051	0,0051	0,0052	0,0050
$(\omega - \varepsilon)_{\text{Li}} - (\omega - \varepsilon)_{\text{Tl}}$:	0,0004			0,0002		
	Ala					
	Na	Li	Tl			
ω :	1,7387	1,7347	1,7398			
ε :	1,7328	1,7285	1,7343			
$\omega - \varepsilon$:	0,0059	0,0062	0,0055			
$(\omega - \varepsilon)_{\text{Li}} - (\omega - \varepsilon)_{\text{Tl}}$:	0,007					

Bei titanhaltigen Vesuvianen mit 3% TiO_2 erhöht sich die Dispersion auf 0,0008 bei $\varrho > v$. Die Erhöhung ist beträchtlich und charakteristisch für Titanmineralien, die sämtlich hohe Dispersionen erkennen lassen. Bei den Vesuvianen wirkt sich nun ein hoher Titan-gehalt in der Weise aus, daß normale Interferenzfarben in Brucitfarben oder Leukocyklitfarben übergehen¹⁾.

In den eisenreichen Vesuvianen verschiebt sich das Dispersions-spektrum bei einer Gesamtdispersion von 0,0004 bis 0,0009 durch den

¹⁾ Die für die anomalen Vesuviane errechneten N-Werte siehe Tab. 29.

Eisengehalt stärker nach der blauen Seite. Das Verhältnis der Eisen-oxyde beeinflußt die Dispersion und damit auch die Interferenzfarbenfolge sehr weitgehend. Es führt häufig zu Chromocyklitfarben mit einem hohem Grad von Anomalität¹⁾.

Die isomorphe Vertretung Wasser-Fluor ruft bei wachsendem Fluorgehalt eine Schwächung der Dispersion hervor. Bei eisenarmen und titanfreien Vesuvianen werden für Fluorgehalte bis 2% F nur Dispersionen zwischen 0,0001 und 0,0002 gemessen. In den meisten Fällen werden die Dispersionsspektren durch die Eisen- oder Titan-gehalte verschoben¹⁾.

Der Einfluß des Bors auf die Dispersion läßt sich bei den gefundenen geringen Bormengen noch nicht genau ermitteln.

Nachdem nun die Einwirkung der drei Hauptisomorphien auf die Dispersion erkannt und auch der Einfluß dieser Komponenten auf die Doppelbrechung festgelegt ist, sind die Grundunterlagen für eine Erklärung der Anomalien gewonnen.

Aus den gemessenen Doppelbrechungen und Dispersionen ist nach der oben angegebenen Formel die Dispersion der Doppelbrechung errechnet und zu den beobachteten Interferenzfarben in Beziehung gesetzt (Tabelle 29). Die u. d. M. beobachteten Interferenzfarben stimmen mit den nach Tabelle 27 geforderten N-Werten überein und bestätigen somit die Brauchbarkeit der Dispersionsformel als Maß für die Abweichung der Interferenzfarben von der Norm. In der Tabelle 29 ist noch die Farbe der Vesuviane berücksichtigt.

Tabelle 29.

errechnete N-Werte	beobachtete Interferenzfarben	Farbe	Vorkommen
— 25,5	normal	olivgrün bis braun	USA.
— 16,3	normal	braun	Auerbach
— 13,2	normal	olivgrün bis braun	Egg
— 9,8	normal	braun	Ala
— 7,7	normal	grün	Schwarzenstein
— 4,7	Brucitfarben	gelbbraun	Vesuv
+ 1,1	Chromocyklitfarben	gelbgrün	Slatoust
+ 2,2	Chromocyklitfarben	gelblichgrün	Cziklowa
+ 6,3	Chromocyklitfarben	gelb bis olivgrün	Fassatal

Zwischen der Eigenfarbe und den errechneten N-Werten bestehen fortlaufende Beziehungen. Braun gefärbte Vesuviane haben fast ausnahmslos hohe negative N-Werte, sind also normal bis unternormal, während bei grünen und gelben Vesuvianen antinormale Farben und schließlich anormale und übernormale Chromocyklitfarben beobachtet

¹⁾ Siehe Anm. S. 625.

werden können. Hieraus geht hervor, daß auch die Farbe noch einen gewissen Einfluß auf die Interferenzringe hat.

Die Färbung der Vesuviane ist eng mit dem Vorhandensein der beiden Oxydationsstufen des Eisens verknüpft. Der Einfluß der Eisenoxyside wurde schon von Weibull [73] erkannt. Da die Fe^{+++} -Ionen eine gelbe und die Fe^{++} -Ionen eine grüne Farbe besitzen, so müssen Vesuviane mit sehr wenig FeO ein gelbes und solche mit viel FeO ein mehr grünes Aussehen zeigen. Aus Tabelle 30 im Anhang ist ersichtlich, daß Vesuviane mit einem FeO-Gehalt bis zu 0,5 % von gelber bis gelbgrüner, bis zu 1 % von grünlichgelber bis grüner, mit über 2 % von grünlichbrauner Farbe sind. Liegt das Eisen schließlich überwiegend als Fe^{++} vor, so treten braune Vesuviane auf. Neben dem Einfluß der beiden Oxydationsstufen des Eisens ist den Analysen nach noch das Titan und Mangan von Bedeutung. Ein Titangehalt führt in allen Fällen eine Braunfärbung herbei (Tabelle 31 im Anhang). Besonders intensiv wird die Färbung bei gleichzeitig größerem Gehalt an FeO, wo dann tiefbraune und schwarzbraune Farbtöne die Folge sind. Bei ausgesprochenen Manganvesuvianen kommt der Einfluß des Mangans voll zur Geltung, wofür Beispiele in dem granatroten Vesuvian von Pajsberg und der rosaroten Varietät von Jordansmühl vorliegen. Meistens treten aber bei einem Mangangehalt nur intensivere Gelb- und Braunfärbungen auf, die dann auf eine Verstärkung der schon vorhandenen Eisenfarbe zurückzuführen sind.

C. Schluss: Die Bildungsabfolgen der Kalksilikate.

Neben Granat, Epidot, Augit sind Vesuvian, Axinit und Prehnit die wichtigsten Vertreter der Kalksilikate im pneumatolytisch-hydrothermalen Gebiet. Nach der Klarstellung der Isomorphieverhältnisse und physikalisch-optischen Zusammenhänge ist es nun möglich, daraus noch einige Schlüsse auf die genetischen Bedingungen zu ziehen. Es sei deshalb zum Schluß auf die Bildungsabfolgen der Kalkminerale in diesem Gebiet kurz eingegangen.

Als heißeste Bildungen treten in den Kontaktzonen die wasserfreien Silikate Wollastonit, Grossular und Diopsid entgegen. Sind flüchtige Komponenten vorhanden, so werden die Silikate mehr oder weniger vollständig durch Strahlstein, Skapolith, Vesuvian u. a. ersetzt. Bei Verarmung an flüchtigen Bestandteilen, die in Kaiken infolge Absorption und Neutralisation schnell vor sich geht, können Wollastonit und Diopsid rückläufig auch in den entfernteren Kontaktzonen erscheinen, wie aus Beschreibungen der Kontakthöfe von Mansjö und Tennberg von Eckermann hervorgeht [12, 13]. Besonders häufig tritt Vesuvian in Verbindung mit Granat auf, was mineralchemisch

bei der weitgehenden Struktur analogie beider Silikate leicht erklärlich ist. Etwa an die Grenze pneumatolytisch-hydrothermal ist der Epidot zu stellen, der ebenfalls häufig in Verbindung mit Granat kristallisiert. Wie Barth, Eckermann, Eskola und andere Forscher an Kalkkontakten des fennoscandischen Schildes festgestellt haben, schließen sich aber Vesuvian und Epidot im allgemeinen aus. Der Grund hierfür dürfte in der etwas dichteren Struktur der Epidote gegenüber den Vesuvianen liegen. Die Dichte ist bei den eisenfreien Vesuvianen kleiner als 3,3 und steigt in den eisenreichen Gliedern bis etwa 3,43 an, während sie in den eisenfreien Epidoten über 3,3 liegt und auf den Wert 3,55 in den eisenreichen anwächst. Dem Volumengesetz der Mineralogie zufolge ist der Vesuvian also in die heißeren Zonen zu verlegen, während der Epidot kältere Bildungsgebiete bevorzugt. Hieraus erklärt sich auch das Fehlen des Vesuvians in kristallinen Schiefern im Gegensatz zum Epidot, der als Zoisit ein häufiger Begleiter der Gesteine der Epizone ist. Mit dem Übergang zu noch tieferen Gebieten nimmt der Wassergehalt der Kalksilikate beträchtlich zu. Wie auf der einen Seite an Stelle des Epidots Prehnit und Kalkzeolithe treten, so werden Axinit und Danburit als Borsilikate durch den wasserreichen Datolith ersetzt.

Im allgemeinen treten aber im hydrothermalen Gebiet die Kalksilikate gegenüber anderen Kalkmineralien zurück. Nach den Kalksilikaten erfolgt vielmehr nach der Grenze pneumatolytisch-hydrothermal zu die Ausscheidung der Calciumphosphate. Während der fluorhaltige Apatit im Frühkristallisationsstadium als einziges Phosphat akzessorisch vor den Kalksilikaten sich ausscheidet, erfolgt im Restkristallisationsgebiet seine Bildung im allgemeinen nach den Kalksilikaten Augit, Hornblende, Vesuvian, Granat, was sowohl für die Pegmatite von Epprechtstein und Maine, als auch für die kanadischen Kontakte wie Quebec u. a. zutrifft.

Ins hydrothermale Gebiet fallen im wesentlichen Karbonate und Fluoride, wie Kalkspat, Flußspat und auch einige Fluorkarbonate, die teilweise noch cerhaltig sind. Es findet also eine Art fraktionierte Kristallisation statt, wie sie W. Kunitz bei den Li-Mineralien und Otto bei den Mn-Mineralien gefunden haben. Die schwerflüchtige Säure verdrängt hierbei die leichtflüchtigere.

Wenn zum Schluß des hydrothermalen Gebietes Sulfate wie Anhydrit, dann Gips wieder vorherrschen, so dürfte die Bildung z. T. auf Oxydationswirkungen schwefelwasserstoffhaltiger Lösungen zurückzuführen sein. Wie sich in der Bildungsabfolge der Kalksilikate ein Wechsel des Anionencharakters vollzieht, so läßt sich schließlich auch eine Änderung des Kationencharakters feststellen, indem die Elemente

Sr und Ba mit höheren Atomgewichten im Schwerspat, Strontianit, Witherit u.a., also an Stelle des Calciums unter den Erdalkalien mehr und mehr die Vorherrschaft gewinnen.

Literaturverzeichnis.

1. Becke, F., Denkschr. d. Wiener Akad. 1906, 75. — 2. Berg, R., 8-Oxychinolintrennungen. Z. anal. Chem. 71, 23 (1927). — 3. Biltz, W. u. H., Ausführung quantitativer Anal. 1930. — 4. Borgström, L. H., Die chemische Zusammensetzung der Skapolithe. Z. Krist. 54, 238 (1914). — 5. Brauns, R., Die optischen Anomalien der Kristalle. Preisschr. 1891. — 6. Connell, D. Mc., Garnets from Sierra Tlayacac, Morelos Mexico. Amer. Min. 18, 25 (1933). — 7. Croß, W. u. Shannon, E. V., The Geologie, Petrographie and Mineral. of the vicinity of Italian Mountain, Gunnison County, Colorado. Ref. N. J. f. Min. 1928, 241. — 8. Des Cloiseaux, A., Manuel de Mineral 1862, 515. — 9. Dittler, E., Gesteinsanalyse. — 10. Doelter, C., Handbuch f. Mineralogie 2, 2. — 11. Dschang, G. L., Die Beziehungen zwischen chem. Zusammensetzung und den physikalisch-optischen Eigenschaften in der Chloritgruppe. Chem. d. Erde 6, 416 (1931). — 12. Eckermann, H. v., The Rocks and Contact Minerals of the Mansjö Mountain. Meddelanden Fran Stockholms Högskolas Mineralogiska Inst. Ny Föld 2, H. 28, 129 (1921). — 13. Derselbe, The Rocks and Contact Minerals of Tennberg 3, H. 43, 465 (1923). — 14. Ehringhaus, A., Beiträge zur Kenntnis der Dispersion der Doppelbrechung. N. J. f. Min., Beil.-Bd. 41, 342 (1917). — 15. Derselbe, Über Dispersion der Doppelbrechung bei Kristallen. N. J. B. B. 43, 608 (1920). — 16. Derselbe, Interferenzfarben bei Kombination und Mischung von doppelbrechenden und optisch-drehenden Kristallen. Z. Krist. 75, 179. — 17. Flink, G., Manganvesuvian von Pajsberg. Z. Krist. 13, 401. — 18. Ford, W. E., Über die chemische Zusammensetzung des Axinites. Z. Krist. 38, 82. — 19. Fresenius, L., Die Fluorbestimmung in Silikatgesteinen. Z. f. anal. Chem. 73, 65 (1928). — 20. Fromme, J., Mineralien des Brockengebirges, 1927. — 21. Derselbe, Minerale aus dem Radautal. T. M. P. M. 22, 62 (1903; 28, 305 (1909). — 22. Gentz, A., Über drei neue Axinitvarietäten. Ref. Z. Krist. 22, 411. — 23. Goldschmidt, V. M., Die Kontaktmetamorphose im Christianiagebiet. Ausz. Z. Krist. 55, 88. — 24. Gottfried, C., Die Mineralien der Adamellogruppe. Chem. d. Erde 5, 106 (1930). — 25. Hackl, O., Die Fluorbestimmung in Silikatgesteinen. Z. f. anal. Chem. 97, 254 (1934). — 26. Heritsch, H., Mineralien aus der Lieserschlucht bei Spittal a. d. Drau. Z. Krist. 86, 253. — 27. Hillebrand, W. F., Analysis of Silicate and Carbonate Rocks, 1919. — 28. Hintze, C., Handbuch der Mineralogie. — 29. Hermann, F., Vesuvian von Poljakowsk. Journ. pr. Chem. 44, 199 (1848). — 30. Hlawatsch, C., Bestimmung der Doppelbrechung für verschiedene Farben am Vesuvian. T. M. P. M. 21, 107 (1902). — 31. Jakob, J., Beiträge zur chemischen Konstitution der Glimmer. Z. Krist. 61, 155 (1925); 62, 443 (1926). — 32. Jannasch, P., u. Locke, J., Über die chem. Zusammensetzung des Axinites von Bourg d' Oisans. Ausz. Z. f. Krist. 26, 633. — 33. Koch, G., Chemische und physikalisch-optische Zusammenhänge innerhalb der Sprödglimmergruppe. Chem. d. Erde 9, 453 (1935). — 34. Derselbe, Über den Apophyllit. S. A. B. 1, 217 (1892). — Derselbe, Optische Studien am Granat, Vesuvian und Pennin. S. A. B. 1894, 2, 723. — 36. Klein, C., Über einen Zusammenhang zwischen optischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung beim Vesuvian. S. A. B. 1904, 1, 653. — 37. Kunitz, W., Die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den physikalisch-optischen Eigenschaften innerhalb der Glimmergruppe.

- N. J. f. Min. 1924; A. B.-B. 50, 365. — 38. Derselbe, Die Isomorphieverhältnisse in der Hornblendegruppe. N. J. f. Min. 1929; A. B.-B. 60, 171. — 39. Derselbe, Die Rolle des Titans und Zirkoniums in den gesteinsbildenden Silikaten. N. J. f. Min. 1936; A. B.-B. 70, 385. — 40. Kratochvil, F., Beitrag zur Kenntnis unserer Prehnite. Casopis Nar, Musea. Cech. Praha 1932, 134. — 41. Derselbe, Prehnite aus der Umgebung von Caslav. Rozpravy 2. tr. Ces. Akad. 44. — 42. Kupletsky, B. M., Sur une roche a prehnite des Monts Botogol en Sibirie. Ref. N. J. f. Min. 1926, 1, 240. — 43. Laitakari, A., Über ein Prehnitvorkommen in Helsingfors in Finnland. Geol. fören i Stockholm förh. 36, 432 (1914). — 44. Ludwig, E. u. Renard, A., Vesuvian von Ala. Ref. Z. Krist. 11, 111. — 45. Machatschki, F., Die Summenformel des Vesuvians und seine Beziehungen zum Granat. Zbl. f. Min. 1930, 284. — 46. Derselbe, Zur Formel des Vesuvian. Z. Krist. 81, 148 (1932). — 47. Nicolet, S. E., La Duparcite, un nouveau silicate de contact. Schweiz. M. P. M. 13, 222. — 48. Otto, H., Die Rolle des Mangans in den Mineralien. Min. petr. Mitt. 47, 89 (1935). — 49. Pabst, A., Vesuvianite from Georgetown California. Amer. Min. 21, 1 (1936). — 50. Penfield, S. L. u. Minor, J. C., Über die chemische Zusammensetzung des Topas und dessen Beziehung zu seinen physikalischen Eigenschaften. Z. Krist. 23, 321 (1894). — 51. Poitevin, E., Axinit von Brit.-Columbien. Amer. Min. 4, 32 (1919). — 52. Prendel, R., Über den Wiluit. Z. Krist. 17, 94 (1890). — 53. Quensel, P., The alkaline rocks of Almunge. Zbl. Min. 1915, 201. — 54. Rammelsberg, C., Beiträge zur chemischen Kenntnis des Vesuvians. Z. Krist. 13, 640 (1888). — 55. Ray, P., Die Verwendung von Hexamethylentetramin als analytisches Reagens. Z. anal. Chem. 86, 17 (1931). — 56. Retgers, J. W., Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. Z. phys. Chem. 4 (1889) bis 8 (1891). — 57. Rodolico, F., Vesuviana del Monte Spinoso nel Campigliese. Ref. N. J. f. Min. 1933, 414. — 58. Rosenbusch, H. u. Wülfing, E. A., Mikroskopische Physiographie Bd. 1, 1 (1927). — 59. Dieselben, Mikroskopische Physiographie, Bd. 1, 2 (1927). — 60. Schaller, W. T., Axinit von Californien, Z. Krist. 48, 148. — 61. Schubert, Br., Über die Mineralvorkommnisse von Jordansmühl in Schlesien. Ausz. Z. Krist. 6, 639. — 62. Shannon, E. v., Note on the Cyprine from Franklin Furnace, New Jersey. Ref. N. J. f. Min. 1924, 1, 307. — 63. Simpson, E. S., Contributions to the mineralogy of Western Australia Ser. V. Ref. Fortschr. f. Min. 19, 226 (1935). — 64. Steiger, G. u. Merwin, H. E., Die Fluorbestimmung in Silikatgesteinen. Z. anal. Chem. 55, 398. — 65. Steinwachs, E., Vorkommen von Axinit und Prehnit in dem Diabas von Silbach in Westfalen. Zbl. Min. 1929, 107. — 66. Tempel, H. G., Der Einfluß der seltenen Erden und einiger anderer Komponenten auf die physikalisch-optischen Eigenschaften innerhalb der Epidotgruppe. Inaug.-Diss. 1938. Diese Zeitschr. Bd. 11 H. 4. — 67. Treadwell, W. D., Quantitative Analyse. — 68. Vogel, J. H., Über die chemische Zusammensetzung des Vesuvians. Z. Krist. 17, 215. — 69. Walker, T. L. u. Parsons, A. L., Notes on Canadian Minerals — Allanite, Axinite, Columbite and Sillimanite. Ref. N. J. f. Min. 1924, 2, 355. — 70. Dieselben, Evanescent Pink Sodalite and Associated Minerals from Dungannon Township, Ontario. Ref. N. J. f. Min. 1926, 201. — 71. Warren, B. E. u. Modell, D. J., The Structure of Vesuvianite. Z. Krist. 78, 422 (1931). — 72. Washington, H. S., Beryllium in Minerals and igneous rocks. Amer. Min. 15, 30; 16, 37. — 73. Weibull, M., Studien über Vesuvian. Z. Krist. 25, 1 (1896). — 74. Winchell, A. N., Elements of optical mineralogy, 1928/29. — 75. Zepharovich, V. v., Mineralogisches Lexikon. Bd. 2, 1858—1872, S. 336. — 76. Barth, T., Die Temperatur der Anatexis des Urgebirges im südlichsten Norwegen. Zbl. Min. 1929, 120.

Anhang (Tabellen).

Tabelle 10.

Atomproportionen für Vesuviane von:

Vorkommen Analytiker	Harstigen Mauzelius	Wilui Prendel	Radautal Fromme	Sardinien Rimatori	Haslau Karsten	Finnland Iwanoff	Kedabek Orlow	Elba Richter
Si ¹⁾	590	641	655	653	662	623	627	652
Ti	—	15	—	—	—	—	—	—
Al ¹⁾	200	255	231	223	372	392	330	318
Fe ¹⁾	102	27	39	167	40	57	52	106
Fe ²⁾	—	28	31	—	—	—	8	—
Mn	68	2	—	—	24	—	1	—
Mg	110	151	171	—	—	—	26	—
Ca	610	641	608	595	623	611	644	638
Na	15	—	3	—	54	55	—	—
K	10	—	—	80	—	25	9	—
F	104	—	—	—	—	—	—	—
H	162	107	306	—	—	—	—	—

Ca : Al : Mg : Si
 Harstigen 635 : 262 : 178 : 630
 Wilui 641 : 282 : 181 : 656
 Radautal 611 : 270 : 202 : 655
 9 : 4 : 3 : 9

Ca : Al : Si
 Sardinien 675 : 390 : 653
 Haslau 677 : 426 : 672
 Finnland 681 : 419 : 663
 Kedabek 653 : 397 : 647
 Elba 638 : 424 : 652
 9 : 6 : 9

¹⁾ In Anlehnung an Machatschki wurde zum Ausgleich etwas Aluminium mit dem Silizium vereinigt. Die Al-Werte erniedrigen sich dadurch um ungefähr 20—30.

Tabelle 11.

Atomproportionen für Vesuviane von:

Tabelle 12.

Atomproportionen für die optisch normalen
Vesuviane von:

	Schwarzenstein	Egg	USA.	Ala	Cziklowa	Vesuv	Fassatal	Slatoust	Auerbach
Si ¹⁾	608	614	609	592	614	602	604	609	601
Ti	—	16	10	34	—	3	5	6	32
Al ¹⁾	348	314	294	287	338	315	319	290	277
Fe ¹⁾	38	49	73	62	37	68	55	69	75
Fe ²⁾	2	22	11	11	4	11	12	6	n. b.
Mg	102	48	86	94	93	66	69	95	60
Mn	—	—	2	2	—	5	1	—	1
Ca	640	629	616	635	644	638	633	620	643
Na	10	32	19	—	11	11	5	20	22
K	—	5	2	—	2	4	—	3	—
F	—	56	89	—	—	54	—	—	—
H	282	163	140	234	299	172	361	318	249

Ca : Al : Mg : Si
 Schwarzenstein 650 : 353 : 104 : 641
 Egg 666 : 353 : 70 : 640
 USA 637 : 352 : 99 : 634
 Ala 635 : 349 : 107 : 626

Ca : Al : Mg : Si
 Cziklowa 657 : 355 : 97 : 634
 Vesuv 653 : 353 : 92 : 635
 Fassatal 638 : 349 : 82 : 634
 Slatoust 643 : 344 : 101 : 630
 Auerbach 665 : 342 : 61 : 643

18 : 10 : 3 : 18

¹⁾ Siehe Anm. S. 631.

Tabelle 25.

Atomproportionen für die optisch anomalen
Vesuviane von:

Tabelle 21.

Atomproportionen für Manganaxinite.

	11	12	13	14	15
	Ontario [69]	Californien [60]	Obira [18]	Radautal [21]	Mexico [22]
Si	691	713	697	695	714
B	140	192	161	181	149
Al	391	321	336	335	333
Fe''' . . .	12	—	14	23	62
Fe''	63	59	39	19	—
Mg	50	2	5	8	22
Mn	77	123	151	163	134
Ca	349	343	348	333	330
Na	—	—	—	—	—
K	—	—	—	—	—
H	179	206	136	201	83
Si : B : Al : Mn : Ca : H 11: 691 : 140 : 391 : 177 : 374 : 179 12: 713 : 192 : 321 : 174 : 353 : 206 13: 697 : 161 : 350 : 185 : 358 : 136 14: 695 : 181 : 355 : 176 : 350 : 201 15: 714 : 149 : 353 : 173 : 355 : 83 4 : 1 : 2 : 1 : 2 : 1 Manganaxinit: H Mn Ca ₂ B Al ₂ Si ₄ O ₁₆					

Tabelle 22.

Atomproportionen für Magnesiumaxinite.

	16	17		16	17
	Silbach [65]	Treseburg		Silbach [65]	Treseburg
Si	712	751	Mg	103	65
B	156	137	Ca	369	345
Al	376	345	Na	—	—
Fe''' . . .	—	93	K	—	—
Fe''	51	24	H	208	146
Mn	37	5			
Si : B : Al : Mg : Ca : H 16: 712 : 156 : 376 : 186 : 374 : 208 17: 751 : 137 : 345 : 187 : 345 : 146 4 : 1 : 2 : 1 : 2 : 1 Magnesiumaxinit: H Mg Ca ₂ B Al ₂ Si ₄ O ₁₆					

Tabelle 26.

Schwach doppelbrechende Mineralien, häufig mit optischen Anomalien.

wasserhaltig	$\gamma-a$	wasserfrei	$\gamma-a$
Chabasit . . .	schwach	Fuggerit . . .	0,001
Pennin . . .	0,001	Tridymit . . .	0,002
Apophyllit . .	0,002	Nephlin . . .	0,004
Eudialyt . . .	0,002	Beryll . . .	0,005
Zeolith . . .	0,003—0,012	Andesin . . .	0,006
Apatit . . .	0,004	Anorthoklas . .	0,006
Klinozoisit . .	0,005	Orthoklas . . .	0,006
Melilith . . .	0,005—0,011	Sanidin . . .	0,006
Gehlenit . . .	0,005	Saphirin . . .	0,006
Vesuvian . . .	0,001—0,012	Mikroklin . . .	0,007
Zoisit . . .	0,006	Oligoklas . . .	0,007
Margarit . . .	0,009	Korund . . .	0,008
Dumortierit . .	0,011	Zölestin . . .	0,009
Chloritoid . .	0,003—0,015	Anorthit . . .	0,013
Brucit . . .	0,015—0,019	Turmalin . . .	0,017—0,046
Staurolith . .	0,012—0,015	Ägirin . . .	0,049
	$\gamma-\beta$: 0,003		$\gamma-\beta$: 0,012
Datolith . . .	0,04	Zirkon . . .	0,062
	$\gamma-\beta$: 0,017		
Glimmer . . .	0,026—0,058		
	$\gamma-\beta$: 0 — 0,008		

Tabelle 27.

Farben nach Klein [36]	N-Werte n. Ehringhaus [14, 15]	Bezeichnung n. Becke [1]
Normale Farben	≥ -30	normal
Brucitfarben (Reihenfolge: Blau, Grün, Gelb, Rot)	-10 bis -3	internormal
Leukocyklitfarben (Reihen- folge: wie Brucitfarben, aber von N= $-2,13$ ab wie An- dreasberger Farben)	$\left\{ \begin{array}{ll} -3 & \text{bis } -2,13 \\ -2,13 & \text{bis } -1,86 \end{array} \right\}$	
Andreasberger Farben (Rei- henfolge: Rot, Gelb, Grün, Blau)	$-1,86$ bis $-1,40$	antinormal
Chromocyklitfarben (Schwarzes Kreuz in Feldern verschiedener Farbe)	$\left\{ \begin{array}{ll} -1,40 & \text{bis } -0,66 \\ -0,66 & \text{bis } -0,076 \\ -0,076 & \text{bis } +0,26 \\ +0,26 & \text{bis } +0,51 \\ +0,51 & \text{bis } +0,69 \\ +0,69 & \text{bis } +30 \end{array} \right\}$	anormal
		übernormal
Normale Farben	$\geq +30$	normal

Tabelle 30.

Vorkommen	Fe ₂ O ₃	FeO	Farbe
Georgetown (Californien)	0,85	0,37	farblos bis weiß
Monzoni	3,55		gelblich
Cziklowa	2,96	0,26	gelblichgrün
Siskiyou (Californien) . .	1,67	0,39	blaßgrün
Vaticha	4,29	0,37	hellgrün
Corbassera	2,94	0,62	gelbgrün
Kedabek	5,42	0,69	grünlichgelb
Cziklowa	3,87	0,55	grünlichgelb
Cziklowa	1,53	0,83	gelbgrün
Fassatal	4,41	0,89	gelb bis olivgrün
Paringu-Massiv	4,79	1,28	grünlichgelb
Val Pallobia	3,13	1,00	olivgrün
Canzoccoli	3,85	1,33	gelbbraun
Eker	3,46	1,51	bräunlichgrün
Vesuv	2,99	2,01	braun
Egg	2,62	2,76	braun
Monzoni	3,75	2,91	braun
Arendal	3,92	2,21	dunkelbraun
Sandford	2,79	3,08	grünbraun
Tennberget	1,78	3,36	gelbgrau-tiefbraun
Glen Gairn	0,93	5,04	dunkelbraun
Newbury		8,91	braun

Tabelle 31.

Vorkommen	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	Farbe
Monzoni . . .	0,28	3,76	0,33	gelbbraun
Zermatt . . .	0,65	5,93	0,85	grünbraun
Nordamerika .	0,78	5,85	0,78	olivgrün bis braun
Zermatt . . .	1,20	4,68	1,09	dunkelbraun
Egg	1,27	3,93	1,59	olivgrün bis braun
Wilui	1,30	2,18	1,49	dunkelgrün bis braun
Haslau	1,35	2,43	2,47	dunkelbraun
Campigliese .	1,65	2,27	2,04	grün bis braun
Tambouragh .	2,17	2,73	3,00	braunschwarz
Auerbach . . .	2,56	5,97	n. b.	braun
Ala.	2,71	4,93	0,79	braun
Seilandgebiet .	3,1	n. b.		tiefbraun
Vesuv	4,28	2,77	2,14	dunkelbraun

